COUNTWAY LIBRARY
HC 19FT /

D. M. ROBB,
New & Second Hand
BOOKS,
84 W. Fayette St.
Baltimore, Md.

# LEÇONS
# DE CHIMIE

TYPOGRAPHIE DE H. FIRMIN DIDOT. — MESNIL (EURE).

# LEÇONS

# DE CHIMIE

PROFESSÉES

AUX ÉLÈVES DE L'ÉCOLE SAINTE-BARBE

QUI SE PRÉPARENT A L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE

PAR

M. ALFRED RICHE

Répétiteur à l'École impériale Polytechnique
Professeur agrégé à l'École supérieure de Pharmacie de Paris
Essayeur des monnaies
Membre de la Société philomatique de Paris.

BOSTON MEDICAL LIBRARY
IN THE
FRANCIS A. COUNTWAY
LIBRARY OF MEDICINE

PARIS

LIBRAIRIE DE FIRMIN DIDOT FRÈRES, FILS ET Cie
IMPRIMEURS DE L'INSTITUT, RUE JACOB, 56

1864

Tous droits réservés.

# LEÇONS
# DE CHIMIE.

## NOTIONS PRÉLIMINAIRES [1].

**1. But de la chimie. Son importance.** — La chimie est la science qui a pour but l'étude de la constitution des corps.

La connaissance de la constitution des corps offre un très-grand intérêt, car en ne s'attachant qu'à leur aspect superficiel on s'expose, tantôt à confondre des matières très-différentes, tantôt à regarder comme distinctes les variétés d'une même substance.

L'or et la pyrite de fer amènent souvent une erreur de la première espèce, en raison de l'extrême similitude de leur couleur. Toute incertitude disparaît si on les calcine à l'air; l'or reste inaltéré, tandis que la pyrite prend feu, dégage une forte odeur sulfureuse et laisse un résidu qui ne renferme pas traces d'or, mais qui contient du fer.

Au contraire, le diamant et le charbon, qui n'ont pas à l'extérieur la plus légère ressemblance, sont formés d'une seule et même matière, le carbone. En effet, tous deux brûlent quand

[1] Les paragraphes marqués d'un astérisque contiennent des matières dont la connaissance n'est pas exigée des candidats aux Écoles forestière, centrale, militaire de Saint-Cyr, au baccalauréat ès sciences et des étudiants en pharmacie et en médecine.

on les porte au rouge dans l'air, ne donnent que de l'acide carbonique dans leur combustion et en fournissent la même proportion.

2. **Différences entre la physique et la chimie.** — Pour nous rendre compte de la nature des corps précédents, nous avons fait usage d'un agent, la chaleur. Dans d'autres cas, nous aurons recours à l'électricité, à la lumière, etc. Il semble dès lors que la chimie se confonde avec la physique, qui fait une étude spéciale de ces agents.

Il n'en est rien; leur objet d'une part, leurs phénomènes d'une autre, les distinguent nettement.

Nous dirons d'une façon succincte pour le premier point : que la physique a pour objet l'étude des agents, chaleur, lumière, électricité, etc., et qu'elle se sert des corps pour arriver à connaître les propriétés de ces agents : que la chimie a pour objet l'étude des corps et fait intervenir les agents pour s'éclairer sur la nature des corps. Ainsi, ce qui est un moyen pour la première est le but de la seconde et réciproquement.

Quant aux phénomènes ils sont essentiellement différents. Le phénomène physique est transitoire, le phénomène chimique est permanent. Le phénomène physique n'altère pas la nature des corps, le phénomène chimique donne naissance à des substances entièrement différentes de celles qui ont concouru à leur formation.

Les exemples suivants montreront que la chaleur, l'électricité et la lumière sont aptes à produire ces deux sortes de phénomènes.

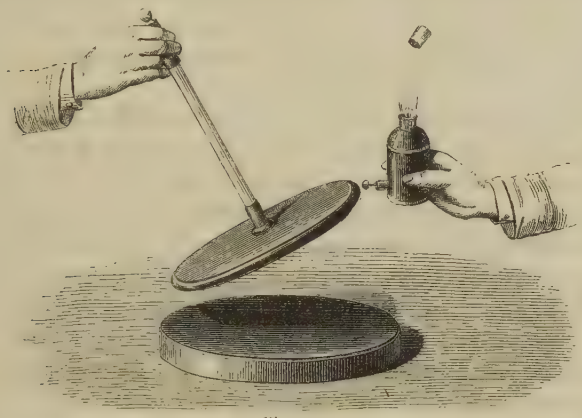
*Chaleur.* 1° Quand on chauffe de la glace, elle fond et se réduit en eau. Ce liquide ramené à la température initiale reforme la glace.

2° Si l'on calcine du bois de façon que l'air n'intervienne pas, on obtient du charbon. Le phénomène est très-différent du précédent, car ce charbon n'est pas susceptible de reproduire le bois qui l'a formé.

*Électricité.* 1° Quand on frotte un bâton de verre et qu'on en approche des corps légers, ils sont attirés. Au bout de quelque

temps ils se détachent d'eux-mêmes et sont identiques à ce qu'ils étaient avant l'expérience.

2° Lorsqu'on fait passer une étincelle électrique dans un vase à parois métalliques contenant de l'oxygène et de l'hydrogène, une détonation se fait entendre et le bouchon qui ferme l'appareil est projeté violemment. A partir de ce moment, l'oxygène et l'hydrogène ont disparu et un corps bien différent, l'eau, se trouve à leur place.



(Fig. 1.)

Cet appareil se nomme le pistolet de Volta (*fig.* 1).

*Lumière.* 1° Le papier ordinaire ne subit aucune modification durable lorsqu'on l'expose aux rayons solaires. Il est éclairé et échauffé; ces effets disparaissent avec la cause qui les produit et le papier se retrouve tel qu'il était avant son action.

2° Il n'en est pas de même quand on substitue au papier ordinaire le papier sensible des photographes, qui est imprégné par un composé argentifère. Aussitôt qu'il est frappé par un rayon lumineux il noircit et la teinte est indélébile, parce qu'il reste dans les pores du papier un enduit brun d'argent extrêmement divisé.

3. **Réactions, combinaisons chimiques.** — Quand un phénomène chimique se produit, on dit qu'il se passe une *réaction chimique.*

Deux circonstances peuvent se présenter.

Dans le cas du bois qu'on calcine, du composé d'argent qu'on expose à la lumière, il se forme des substances dont la constitution est plus simple que celle des corps qui leur ont donné naissance. Cette sorte de réaction se nomme une DÉCOMPOSITION CHIMIQUE.

Dans d'autres cas, lorsque l'oxygène et l'hydrogène s'unissent sous l'influence de l'étincelle électrique, par exemple, les corps se soudent l'un à l'autre pour former une substance plus complexe. On dit alors qu'il se produit une *combinaison chimique;* l'eau est une COMBINAISON CHIMIQUE d'oxygène et d'hydrogène.

Il se forme sans cesse autour de nous des combinaisons chimiques. Si le fer se rouille, c'est qu'il se combine à l'oxygène et à l'humidité qui sont dans l'air; si le cuivre se recouvre de vert-de-gris, c'est qu'il se combine à l'oxygène, à l'eau et à l'acide carbonique de l'air. La rouille et le vert-de-gris sont essentiellement différents du fer et du cuivre par leur couleur, leur éclat, leur dureté, leur ténacité, leur malléabilité et toutes leurs autres propriétés.

**4. Corps simples, corps composés.** — Les exemples précédents conduisent à une autre conséquence.

L'eau fournit, par des traitements appropriés, de l'oxygène et de l'hydrogène; la pyrite de fer donne du soufre et du fer. L'eau, la pyrite sont des *corps composés.*

Quelque effort qu'on fasse on ne peut retirer de l'oxygène, de l'hydrogène, du soufre et du fer autre chose que ces corps eux-mêmes. Ce sont des corps *simples*, *indécomposables*, des *éléments.*

Le nombre des éléments était de soixante et un il y a deux ans; depuis cette époque il s'est accru de trois, grâce au remarquable procédé d'investigation que MM. Bunsen et Kirchhoff ont trouvé dans l'examen des spectres lumineux. Le nombre des corps simples est donc susceptible de s'accroître, mais il peut aussi diminuer, car rien ne prouve que certains corps indécomposables par les moyens connus de nous ne se décomposeront pas à leur tour si l'on fait usage d'agents plus

énergiques. Ainsi, du temps de Lavoisier la potasse et la soude étaient réputées des corps simples, et elles ont été classées comme telles jusqu'au jour où Davy, faisant usage d'une pile électrique très-puissante, en retira l'oxygène déjà connu et le potassium et le sodium. Le nombre des corps simples ne s'en est pas trouvé modifié, il est vrai, mais il pourrait se faire que des corps classés aujourd'hui parmi les éléments fussent en réalité formés de deux corps simples déjà connus.

Le chimiste a dès lors deux modes de recherche à sa disposition : 1° *la synthèse,* par laquelle il réunit entre eux les corps simples pour produire des combinaisons chimiques, 2° *l'analyse*, par laquelle il revient du corps composé aux corps simples qu'il renferme, ou à des corps intermédiaires par leur constitution entre ce composé et les corps simples dont il est formé.

5. **Objet de la chimie.** — Nous pouvons maintenant préciser l'étude que nous allons entreprendre. Nous examinerons les corps simples et les combinaisons chimiques qu'ils forment en réagissant les uns sur les autres. La partie principale sera l'exposé des phénomènes chimiques, c'est-à-dire des phénomènes qui se passent au contact des corps simples ou composés, quand il en résulte une modification profonde dans leur constitution ; mais nous la ferons toujours précéder par une autre partie, dans laquelle nous donnerons le signalement des corps dont il s'agit.

Ce signalement se compose des propriétés organoleptiques et physiques de ces corps. Les propriétés organoleptiques sont la couleur, l'odeur, la saveur, c'est-à-dire celles que nous font connaître immédiatement nos organes, et les principales propriétés physiques sont la densité, le point de fusion, le point d'ébullition et la forme cristalline, etc.

Parmi ces propriétés, la forme cristalline, le point de fusion et le point d'ébullition sont celles dont le chimiste tire le parti le plus grand, parce qu'elles permettent souvent à elles seules de déterminer une substance ou de reconnaître si sa pureté est parfaite.

# NOMENCLATURE.

La chimie possédant une langue spéciale, nous devons avant tout apprendre à la connaître.

6. **Essais anciens de nomenclature.** — Les anciens chimistes avaient reconnu que certains corps offrent les mêmes caractères généraux, paraissent taillés sur le même modèle, et ils avaient représenté ce fait en leur donnant un nom général; de là les expressions de vitriols pour les sulfates, de métaux cornés pour les chlorures, etc. Cette nomenclature était très-imparfaite, car elle ne s'appliquait qu'à un très-petit nombre de corps; elle avait l'inconvénient de faire usage de noms barbares ou ridicules; enfin elle variait suivant le pays ou la province. On peut citer certains corps, le bisulfate de potasse, par exemple, qui avait jusqu'à cinq noms différents.

7. **Nomenclature actuelle.** — L'idée de créer une nomenclature raisonnée et universelle revient à Guyton-Morveau. L'Académie des sciences adopta cette idée et nomma trois commissaires, Lavoisier, Berthollet et Fourcroy.

La commission consulta les chimistes étrangers, s'entoura des lumières des physiciens et des géomètres, et Lavoisier fit en 1787 le rapport sur cette importante question, rapport qui est la base de la nomenclature que nous suivons aujourd'hui. On l'appelle, à juste titre, la nomenclature de Lavoisier, parce qu'elle est, en définitive, l'expression de sa manière d'envisager les corps.

Lavoisier admettait que la combinaison chimique s'opé-

rait entre deux corps parce qu'ils possédaient des propriétés antagonistes qui tendaient à se neutraliser, et que ces deux corps ne se confondaient pas dans le composé mais restaient juxtaposés. Il se préoccupa dès lors de représenter cet état des choses dans sa nomenclature, et il forma le nom de chaque composé par la juxtaposition des noms des composants.

Le dualisme est donc la base du système de Lavoisier, auquel on donne souvent, en raison de cette circonstance, le nom de *système dualistique*.

## NOMENCLATURE DES CORPS SIMPLES.

8. Le nom des corps simples n'est astreint à aucune règle. Lavoisier le leur donnait tel qu'il rappelât une de leurs propriétés les plus saillantes, mais on reconnut bientôt que ces dénominations présentaient un inconvénient réel, car il pouvait arriver que certains corps découverts plus tard possédassent eux-mêmes cette propriété. Ainsi le nom de l'oxygène est tiré de deux mots grecs (ὀξύς, acide ; γεννάω, j'engendre), qui indiquent que ce corps engendre des acides, or le soufre, le chlore, produisent aussi des acides. Il vaut donc mieux suivre l'exemple de Berzélius, qui donnait aux corps simples des noms tout à fait arbitraires; le sélénium tire son nom de σελήνη, la lune; le tellure doit le sien à *tellus*, la terre; le chlore, l'iode sont nommés d'après leurs couleurs (χλωρός, jaune-verdâtre; ἰώδης, violet); le brome d'après son odeur (βρῶμος, odeur désagréable), etc.

Le potassium, le sodium doivent leur nom à celui des substances, potasse, soude, desquelles on les extrait.

9. **Distinctions entre les métalloïdes et les métaux.** — Les corps simples se divisent en *métaux* et en *corps non métalliques ou métalloïdes*.

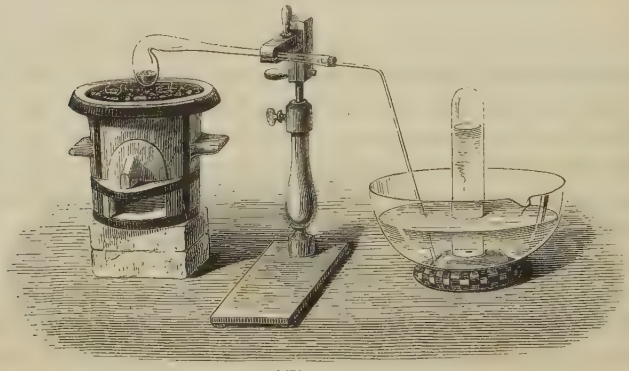
Les métalloïdes sont ternes et mauvais conducteurs de la chaleur et de l'électricité; les métaux sont au contraire brillants et bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité.

L'étude de ces divers corps fera ressortir entre eux des différences non moins saillantes au point de vue chimique.

Les métalloïdes s'unissent à l'hydrogène, les métaux ne s'y combinent pour ainsi dire jamais.

Les métalloïdes, en s'unissant à l'oxygène, forment en général des acides (12), aucune de leurs combinaisons oxygénées ne possède les propriétés basiques (13). Les métaux, au contraire, donnent avec l'oxygène des combinaisons basiques; quelques-uns produisent en outre des acides, mais ces composés sont peu stables.

La destruction par la chaleur de la rouille de mercure, c'est-à-dire du composé que le mercure forme quand on le chauffe à l'air, fournit un métalloïde et un métal (*fig.* 2).



(Fig. 2.)

Quand on la porte à une température élevée dans une cornue en verre peu fusible, munie d'un tube se rendant sous une éprouvette remplie d'eau, il se dégage un gaz, l'oxygène, qui est un corps non métallique, et il reste dans le col de la cornue des gouttelettes brillantes de mercure métallique.

Aujourd'hui le nombre des métalloïdes est de 16 et celui des métaux est de 48.

Les métalloïdes ont été divisés en quatre familles naturelles par M. Dumas.

La classification des métaux a été établie par Thénard. Elle est tout à fait artificielle, car elle ne repose que sur une seule propriété, l'oxydation.

## MÉTALLOÏDES.

| | | |
|---|---|---|
| Hydrogène | H | 1 [1],00 |

### 1re *famille.*

| | | |
|---|---|---|
| Fluor | Fl | 19,00 |
| Chlore | Cl | 35,50 |
| Brome | Br | 80,00 |
| Iode | I | 127,00 |

### 2e *famille.*

| | | |
|---|---|---|
| Oxygène | O | 8,00 |
| Soufre | S | 16,00 |
| Sélénium | Se | 39,75 |
| Tellure | Te | 64,50 |

### 3e *famille.*

| | | |
|---|---|---|
| Azote | Az | 14,00 |
| Phosphore | Ph | 31,00 |
| Arsenic | As | 75,00 |
| Antimoine | Sb | 122,00 |

### 4e *famille.*

| | | |
|---|---|---|
| Carbone | C | 6,00 |
| Bore | Bo | 10,89 |
| Silicium | Si | 21,00 |

## MÉTAUX.

### 1re *classe.*

| | | |
|---|---|---|
| Potassium | K | 39,00 |
| Sodium | Na | 23,00 |
| Lithium | Li | 7,00 |
| Rubidium | Rb | 85,00 |
| Cæsium | Cs | 124,00 |
| Thallium | » | » |
| Barium | Ba | 68,50 |
| Strontium | Sr | 43,75 |
| Calcium | Ca | 20,00 |

[1] Ce nombre et les suivants représentent un poids de ces corps qu'on nomme leur équivalent (75).

2e *classe.*

| | | |
|---|---|---|
| Magnésium | Mg | 12,00 |
| Manganèse | Mn | 27,50 |
| Aluminium[1] | Al | 13,75 |
| Glucinium | Gl | 6,96 |
| Zirconium | Zr | 33,58 |
| Yttrium | Y | 32,18 |
| Thorium | Th | 59,50 |
| Cérium | Ce | 47,25 |
| Lanthane | La | 48,00 |
| Didyme | Di | » |
| Erbium | Er | » |
| Therbium | Th | » |

3e *classe.*

| | | |
|---|---|---|
| Fer | Fe | 28,00 |
| Nickel | Ni | 29,50 |
| Cobalt | Co | 29,50 |
| Chrome | Cr | 26,28 |
| Zinc | Zn | 32,75 |
| Cadmium | Cd | 56,00 |
| Vanadium | Va | 68,46 |
| Uranium | U | 60,00 |

4e *classe.*

| | | |
|---|---|---|
| Tungstène | Tu | 92,00 |
| Molybdène | Mo | 48,00 |
| Osmium | Os | 99,50 |
| Niobium | Nio | » |
| Pelopium | Pe | » |
| Tantale | Ta | 92,29 |
| Titane | Ti | 25,10 |
| Étain | Sn | 59,00 |

5e *classe.*

| | | |
|---|---|---|
| Cuivre | Cu | 31,75 |
| Plomb | Pb | 103,50 |
| Bismuth | Bi | 210,00 |

[1] L'aluminium et le glucinium ont des propriétés qui les éloignent de cette classe ; on est indécis sur la place qu'il convient de leur attribuer.

6e *classe.*

| | | |
|---|---|---|
| Mercure | Hg | 100,00 |
| Argent | Ag | 108,00 |
| Or | Au | 98,20 |
| Platine | Pt | 98,50 |
| Palladium | Pd | 53,25 |
| Iridium | Ir | 98,50 |
| Rhodium | Rh | 52,16 |
| Ruthénium | Ru | 52,16 |

## NOMENCLATURE DES CORPS COMPOSÉS.

10. Le nom des composés se forme avec celui des éléments à l'aide de quelques conventions relatives : 1° aux combinaisons des corps simples avec l'oxygène; 2° aux combinaisons d'un métalloïde avec un corps simple autre que l'oxygène et l'hydrogène; 3° aux combinaisons de l'hydrogène avec un corps simple; 4° aux combinaisons de deux métaux.

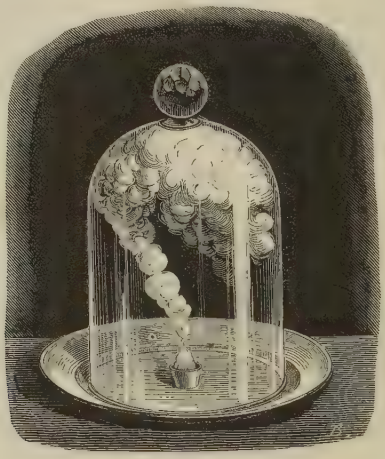
### 1° COMPOSÉS OXYGÉNÉS.

11. Au moment où l'on créa la nomenclature, le rôle de l'oxygène dans la combustion, la respiration, l'oxydation des métaux venait d'être découvert, et ce corps semblait un être à part beaucoup plus important que les autres; c'est pourquoi l'on fit pour ses composés une nomenclature spéciale. C'est un fait regrettable, car l'expérience a montré depuis qu'il se comportait comme le soufre, le chlore et les autres métalloïdes.

#### COMPOSÉS BINAIRES.

12. **Acides.** — Lorsqu'on brûle dans l'oxygène du phosphore, du soufre, du charbon, des métalloïdes en un mot, il se forme une combinaison qui possède la saveur du vinaigre (*acetum*) : de là le nom d'*acide* qu'on lui donne. On reconnaît un acide à ce qu'il rougit une infusion végétale bleue faite avec un lichen nommé le *tournesol*, ou le sirop de violettes (*fig.* 3).

Si l'on enflamme sous une cloche du phosphore placé dans une petite coupelle, il se forme d'épaisses fumées qui se condensent en flocons sur l'assiette et sur les parois de la cloche. Ce corps est acide, parce que si l'on verse sur l'assiette du sirop de violette ou de la teinture de tournesol, ces matières colorantes deviennent d'un rouge intense.



(Fig. 3.)

On désigne un acide en faisant suivre le mot *acide* du nom du corps qui l'a fourni, terminé par la désinence *ique*.

Le carbone et l'oxygène forment l'acide carbon*ique*.
Le silicium et l'oxygène forment l'acide silic*ique*.

Si un corps donne avec l'oxygène deux acides, on ne change rien à ce que nous venons de dire pour le plus oxygéné, et on remplace la désinence *ique* par la désinence *eux* lorsqu'on veut désigner l'acide le moins oxygéné.

Nous dirons par conséquent :

Acide arsén*ique*

pour exprimer l'acide de l'arsenic le plus oxygéné;

Acide arsén*ieux*

pour exprimer l'acide de l'arsenic le moins oxygéné.

On croyait à cette époque qu'un même corps ne fournissait jamais plus de deux acides, mais on reconnut bientôt que certains éléments étaient susceptibles d'en donner un plus grand nombre. On arrive à nommer trois, quatre et même cinq acides formés par un même corps en groupant les particules *per* (au-dessus), *hypo* (au-dessous), *ique* et *eux*.

Exemple : les acides formés par le chlore et l'oxygène;

Acide *per*chlorique (le plus oxygéné),
— chlorique,
— *hypo*chlorique (moins oxygéné que le précédent),
— chloreux,
— *hypo*chloreux (moins oxygéné que le précédent).

13. **Bases, oxydes neutres.** — Lorsqu'on attaque le potassium, le sodium, les métaux, en un mot, par l'oxygène, on obtient en général des combinaisons qui, lorsqu'elles sont solubles, ne rougissent pas la teinture bleue du tournesol.

On les appelle plus spécialement des *oxydes*, quoique ce mot puisse s'appliquer dans un sens plus large à tous les composés oxygénés.

Ces oxydes sont de deux sortes.

Les uns ramènent au bleu la teinture de tournesol rougie par un acide, verdissent le sirop de violette et l'infusion de chou rouge, rougissent la teinture de curcuma et surtout se combinent aux acides : ce sont les *bases* ou les *oxydes basiques ;* quelques-uns portent encore l'ancien nom d'*alcalis* ou d'*oxydes alcalins*. Les autres ne jouissent ni des propriétés acides ni des propriétés basiques; ils ont reçu le nom d'*oxydes neutres* ou *indifférents*, qui rappelle leur propriété la plus saillante.

La nomenclature de ces deux séries de composés est la même. On fait suivre le mot *oxyde* de la particule *de*, puis du nom du corps qui s'unit à l'oxygène, exemples :

Oxyde de calcium,
Oxyde de zinc ;

ou bien on supprime la particule et on termine par la désinence *ique* le nom du corps, exemples :

Oxyde calc*ique*,
Oxyde zinc*ique;*

dans ce dernier système, si le corps forme deux oxydes on emploie les désinences *ique* et *eux*, exemples :

Oxyde mercur*ique* (le plus oxygéné),
Oxyde mercur*eux* (le moins oxygéné).

Ce mode de nomenclature, dû à Berzélius, a l'avantage de rapprocher la nomenclature des oxydes de celle des acides, mais il offre l'inconvénient de ne pas indiquer le rapport entre les proportions d'oxygène qui sont dans ces composés.

Le système suivant, adopté généralement en France, est préférable. Comme les quantités d'oxygène qui s'unissent au même poids de l'autre corps pour former les divers oxydes sont entre elles comme les nombres très-simples 1, 3/2, 2, 3, on fait précéder le mot oxyde des préfixes *proto, sesqui* (un et demi ou 3/2) *bi*, *tri*, réservant, bien entendu, le nom de *protoxyde* à celui qui renferme le moins d'oxygène, exemples :

*Prot*oxyde de manganèse,
*Sesqui*oxyde de manganèse,
*Bi*oxyde de manganèse.

Ce dernier étant l'oxyde le plus oxygéné, reçoit aussi le nom de *per*oxyde de manganèse.

Par ce moyen on peut désigner un nombre quelconque de composés.

Depuis la fixation du protoxyde de certains métaux, on a découvert un oxyde moins oxygéné; on a nommé ce corps *sous-oxyde*.

L'usage a consacré quelques exceptions à ces règles et la conservation de l'ancien nom des corps suivants,

| | | | |
|---|---|---|---|
| Eau..... | en place de | protoxyde | d'hydrogène, |
| Potasse.... | — | — | de potassium, |
| Soude..... | — | — | de sodium, |
| Chaux..... | — | — | de calcium, |

Strontiane.. en place de protoxyde de strontium,
Baryte..... — — de barium,
Magnésie... — — de magnésium,
Alumine... — sesquioxyde d'aluminium,
Silice..... — d'acide silicique.

COMPOSÉS TERNAIRES.

14. **Sels.** — Les acides se combinent aux bases: le résultat de cette union constitue un *sel*.

Si l'on verse de l'acide sulfurique dans de la potasse, il arrive un moment où les propriétés de l'acide et de la base ont entièrement disparu, où le tournesol n'est ni bleui ni rougi; à cet instant on dit qu'il s'est formé un sel neutre[1]. Pour dénommer un sel neutre on remplace la désinence *ique* de l'acide par la désinence *ate*, et la désinence *eux* par la désinence *ite*, et on fait suivre ce mot de la particule *de*, puis du nom de l'oxyde.

Nous dirons :

Chlorate d'oxyde de zinc,
Sulfate de potasse,
Chlorite d'oxyde d'argent,
Sulfite de soude.

Par abréviation, on supprime d'ordinaire le mot *oxyde*, mais il reste toujours sous-entendu. On dit :

Sulfate de zinc, au lieu de : sulfate d'oxyde de zinc.
Sulfate de cuivre, pour : sulfate d'oxyde de cuivre.

Quand un corps donne naissance à deux oxydes basiques, on

[1] Le principe qui donne à la teinture de tournesol sa couleur *bleue* est un sel alcalin de soude ou de chaux (lithmate alcalin).

L'acide lithmique est rouge *pelure d'oignon*.

Ce sel, mis en contact avec un acide fort, est décomposé, parce que l'acide fort prend la base. L'acide lithmique devient libre et manifeste sa couleur. Si l'acide est faible, il ne s'empare que d'une partie de la base et fournit un rouge moins accusé, le *rouge vineux*.

Si on ajoute une base forte à du tournesol rougi par un acide, elle sature tout l'acide lithmique et la teinture devient bleue.

Avec une base faible, l'acide lithmique ne sera saturé que partiellement, et la teinture prendra la couleur rouge vineux ou une teinte voisine.

fait intervenir le nom de l'oxyde lui-même pour éviter toute incertitude.

Sulfate de protoxyde de fer

signifie que la base contient du fer, mais qu'elle est formée par le protoxyde de ce métal.

Sulfate de sesquioxyde de fer

signifie que la base n'est plus le protoxyde de fer, mais le sesquioxyde.

On peut encore, avec Berzélius, donner à ces sels les noms de

Sulfate ferr*eux*,
Sulfate ferr*ique*,

mais ils sont moins précis que les précédents.

Les acides s'unissent souvent aux bases en plusieurs proportions. Si la quantité d'acide l'emporte sur celle qui est dans le sel neutre, le sel est dit *sel acide*. Dans le cas contraire, le sel est dit *sel basique*.

Comme les quantités d'acides et de bases qui constituent ces sels sont toujours dans un rapport très-simple avec celles qui entrent dans le sel neutre, leur nomenclature ne présente pas de difficulté.

Pour nommer les sels acides, on place devant le nom du sel les préfixes *bi*, *sesqui*, *tri*; exemples :

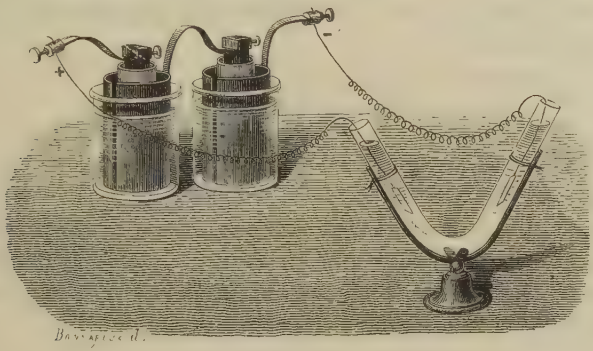
Carbonates. . { Carbonate neutre de soude,
*Bi*-carbonate de soude (contenant deux fois plus d'acide que le précédent).
*Sesqui*carbonate de soude (contenant une fois et demi plus d'acide que le premier).

Pour nommer les sels basiques, on place ces mêmes particules devant l'adjectif *basique*. Exemples :

Acétates. . . . { Acétate neutre de plomb.
Acétate *sesquibasique* de plomb (contenant une fois et demi plus d'oxyde de plomb que le précédent).
Acétate *tribasique* de plomb (contenant trois fois plus d'oxyde de plomb que le premier).

On voit par ces exemples que dans les sels le genre est donné par l'acide et l'espèce par la base.

Lorsqu'on dirige un courant électrique à travers une dissolution de sulfate de soude ou d'un autre sel alcalin, la base se porte au pôle négatif et l'acide au pôle positif. On dit alors que la base est l'élément électro-positif et que l'acide est l'élément électro-négatif (*fig.* 4).



(Fig. 4

Pour montrer ce fait on place dans un tube en V une dissolution de sulfate de soude colorée en violet par l'infusion de chou rouge et on fait passer le courant. Bientôt on voit la teinte devenir rouge au pôle positif, ce qui montre qu'un acide s'y est porté, et cette teinte verdir au pôle négatif, ce qui indique en ce point la présence d'une base.

Donc dans un sel l'élément électro-négatif est l'acide, et c'est cet élément électro-négatif qu'on nomme le premier.

### 2° COMPOSÉS D'UN MÉTALLOIDE AVEC UN CORPS SIMPLE AUTRE QUE L'OXYGÈNE ET L'HYDROGÈNE.

#### COMPOSÉS BINAIRES.

15. Lorsqu'on soumet à l'influence du courant électrique un de ces composés, on le voit se détruire et les deux corps simples se porter chacun à un pôle différent.

Afin d'être conséquent, on désigne toujours en premier lieu

le corps qui représente l'élément électro-négatif, c'est-à-dire celui qui se rend au pôle positif.

Si l'un des corps est un métalloïde et l'autre un métal, il n'existe aucune incertitude, car tous les métalloïdes sont électro-négatifs par rapport aux métaux; on nomme donc toujours le métalloïde en premier lieu.

On termine le nom du premier corps par la désinence *ure*, et on fait suivre ce mot de la particule *de* et du nom du second corps. Exemples :

Chlor*ure* de fer (métalloïde et métal),
Chlor*ure* de soufre (2 métalloïdes).

On ne dit pas,

Sulfure de chlore,

parce que le chlore est électro-négatif par rapport au soufre.

Ce que nous avons dit au sujet de la nomenclature des divers oxydes s'applique à ces composés binaires, et l'on comprendra sans peine ce que signifient les expressions

Protochlorure de fer,
Sesquichlorure de fer,

et qu'elles sont préférables à celles de

Chlorure *ferreux*,
Chlorure *ferrique*,

parce qu'elles expriment la composition exacte de ces chlorures.

Les chlorures, bromures et iodures métalliques, c'est-à-dire les composés binaires formés par le chlore, le brome, l'iode avec les métaux ont une grande ressemblance avec les sels; on les nomme *sels haloïdes* (ἅλς, sel).

16. **Composés ternaires.** — Le soufre, le sélénium, le tellure et même le chlore, le brome et l'iode fournissent des composés binaires qui participent des propriétés des acides, et d'autres qui possèdent les propriétés des bases, car ces deux sortes de composés s'unissent comme les acides s'unissent aux bases pour former des sels. On nomme ces composés des *sulfacides*, des *chloracides*, des *sulfobases*, des *chlorobases*, des *sulfosels*,

des *chlorosels* par comparaison avec les acides, les bases et les sels oxygénés proprement dits, qu'on nomme quelquefois des *oxacides*, des *oxybases*, des *oxysels*.

Le sulfure d'étain s'unit au sulfure de potassium comme l'acide stannique s'unit à l'oxyde de potassium.

On nomme le premier composé,

Sulfostannate de sulfure de potassium,

comme on nomme le second,

Stannate d'oxyde de potassium.

### 3° COMPOSÉS HYDROGÉNÉS.

17. Nous ferons, au sujet de ces composés, la même remarque que pour les composés oxygénés. Il est regrettable qu'au lieu de leur appliquer la règle générale, on ait imaginé pour eux des noms spéciaux.

#### COMPOSÉS BINAIRES.

18. Ces composés sont en général acides; il y en a de neutres; un seul est basique.

Les composés acides prennent le nom générique d'*hydracides*.

Pour désigner les diverses espèces d'hydracides, on fait suivre le mot *acide* du nom du corps qui s'unit à l'hydrogène terminé par la désinence *hydrique*. Exemples :

Acide chlor*hydrique*, combinaison de chlore et d'hydrogène.
Acide sulf*hydrique*, combinaison de soufre et d'hydrogène.

Berzélius a proposé pour ces corps les noms de *chloride hydrique*, *sulfide hydrique*.

Si le composé est neutre, on lui applique la règle générale. Exemples :

Protocarb*ure* d'hydrogène, combinaison la moins carbonée de l'hydrogène.
Bicarb*ure* d'hydrogène, combinaison de carbone et d'hydrogène renfermant deux fois plus de carbone que la précédente.

Les dénominations d'*hydrogène protocarboné, bicarboné, phosphoré* sont vicieuses, parce que l'hydrogène, qui est l'élément électro-positif, est énoncé le premier.

Il n'existe qu'un composé hydrogéné binaire alcalin, c'est l'azoture d'hydrogène, auquel on conserve l'ancien nom *d'ammoniaque.*

COMPOSÉS TERNAIRES.

19. On suit la nomenclature des composés ternaires oxygénés. Exemple :

chlorhydrate d'ammoniaque, combinaison entre l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque.

L'eau, composé hydrogéné, s'unit aux bases, aux acides, aux sels et même à quelques corps simples. Tous ces composés prennent le nom d'*hydrates;* ainsi l'on dit :

hydrate de baryte,
hydrate d'acide sulfurique,
hydrate de chlore.

Souvent on emploie les expressions de

baryte *hydratée*,
acide sulfurique *hydraté*,
sulfate de soude *hydraté*.

4° COMPOSÉS FORMÉS PAR LES MÉTAUX ENTRE EUX.

20. La règle générale n'est pas suivie pour ces corps parce qu'on n'a pas pu les décomposer par la pile et qu'il n'y a par conséquent pas de raison pour placer en premier lieu l'un des éléments plutôt que l'autre. On nomme ces composés des *alliages.* Si le mercure entre dans l'alliage, on supprime le mot *mercure* et le composé prend le nom d'*amalgame.* Exemples :

Alliage d'étain et de plomb, combinaison d'étain et de plomb.

Alliage d'étain, de bismuth et de plomb, combinaison de ces trois métaux.

Amalgame de plomb, alliage de mercure et de plomb.

21. **Réflexions sur cette nomenclature.** — Cette nomen-

clature pourrait donc être plus simple, car il n'y avait pas de nécessité à se départir de la règle générale pour représenter les combinaisons oxygénées et hydrogénées; mais tout en faisant la part de ces anomalies qui ont l'inconvénient de surcharger la mémoire au début de l'étude de la chimie, il est incontestable que le nom des composés indique immédiatement la nature et le nombre des éléments dont ils sont formés.

Cette nomenclature présente encore l'avantage de faire connaître le rôle électrique des corps, car nous avons vu que l'élément électro-négatif était placé en premier lieu. Les corps doués de mêmes propriétés électriques possèdent en général les mêmes fonctions chimiques; ainsi l'oxygène, le soufre et le chlore, qui sont les trois corps les plus électro-négatifs que l'on connaisse, possèdent des propriétés chimiques extrêmement voisines, tandis que les métaux et l'hydrogène, qui sont des corps électro-positifs, ont des caractères semblables, antagonistes de ceux des métalloïdes.

Donc du nom d'un corps composé, on conclut immédiatement sa nature, ainsi que le rôle électrique et la fonction chimique de ses éléments.

## NOMENCLATURE SYMBOLIQUE.

La nomenclature symbolique est due à Berzélius.

22. **Corps simples.** — On représente les corps simples par une lettre majuscule qui est en général la première de leur nom, ou par cette lettre majuscule suivie d'une minuscule, dans le cas où le nom de plusieurs corps commence par la même lettre. Ainsi les mots Carbone, Cadmium, Calcium, Chlore, Cuivre commencent par la même lettre; on représente le carbone par le symbole C, le cadmium par Cd, le calcium par Ca, le chlore par Cl et le cuivre par Cu.

23. **Corps composés.** — On écrit les uns à côté des autres les symboles des corps qui constituent le composé, et à la droite de ces symboles on indique par de petits chiffres placés *comme des exposants* les proportions de chaque corps qui entrent dans la combinaison.

Il était naturel de placer en premier lieu l'élément électro-négatif pour se conformer à la règle admise dans la nomenclature parlée ; mais on fait l'inverse en raison de cette circonstance, qu'en chimie minérale, l'élément électro-négatif est le plus souvent affecté seul d'un exposant. On a craint que ce chiffre, placé entre deux lettres, n'amenât une confusion dans les formules, et on a pris la regrettable habitude de placer en premier lieu le corps électro-positif, de sorte qu'on fait dans l'écriture l'inverse de ce qu'on prononce dans le discours.

Ce symbolisme ne présente aucune difficulté.

1° *Composés binaires.* — Exemples :

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| KO | indique | un composé | | | formé | de potassium et d'oxygène. | |
| AzO | — | le | premier | degré | d'oxydation | de l'azote; | |
| $AzO^2$ | — | un composé | 2 | fois | plus oxygéné | que le | précédent; |
| $AzO^3$ | — | — | 3 | — | — | | premier; |
| $AzO^4$ | — | — | 4 | — | — | | — |
| $AzO^5$ | — | — | 5 | — | — | | — |

2° *Sels.* — La base, c'est-à-dire l'élément électro-positif, est placé le premier ; on en sépare l'acide, c'est-à-dire l'élément électro-négatif, au moyen d'une virgule.

KO, $SO^3$ — sulfate de potasse neutre,
KO, 2 ($SO^3$) — bisulfate de potasse (renfermant deux fois plus d'acide sulfurique que le précédent),
PbO, $AzO^5$ — azotate de plomb neutre,
3 (PbO), $AzO^5$ — azotate de plomb tribasique.

Grâce à ces symboles, on représente, à l'aide de quelques caractères, des corps dont la composition compliquée exige un nom très-considérable. Exemple :

$$KO, SO^3 + Al^2O^3, 3\,(SO^3) + 24\,HO$$

signifie un sulfate double renfermant du sulfate de potasse et du sulfate d'alumine unis à 24 équivalents d'eau.

24. **Avantages de cette nomenclature.** — Ces symboles permettent de représenter par des égalités rigoureuses les réactions des corps.

On place dans le premier membre les noms des substances réagissantes séparés par le signe +. On écrit le signe de l'é-

galité =, et on réunit dans le second membre les noms des matières produites, qui sont en définitive, avec un arrangement différent, les mêmes que ceux dont la réunion constitue le premier membre.

Ainsi quand on met du zinc, de l'acide sulfurique et de l'eau en présence, celle-ci est décomposée; son oxygène se porte sur le zinc et produit de l'oxyde de zinc qui se combine à l'acide sulfurique et l'hydrogène se dégage; tout cela s'exprime par l'égalité :

$$Zn + SO^3, HO = ZnO, SO^3 + H.$$

Zinc. acide sulfurique hydraté. sulfate de zinc. hydrogène.

Nous montrerons bientôt (à l'article ÉQUIVALENTS) que ces symboles représentent non-seulement les noms, le rôle électrique et la fonction chimique des corps simples qui constituent les composés, mais encore les poids de ces substances.

* 25. **Système dualistique. Système unitaire.** — La nomenclature dualistique a la prétention de représenter le mode d'arrangement des corps simples dans les composés.

Cette prétention n'est pas justifiée. Prenons un exemple, le sulfate de potasse.

Ce nom, sulfate de potasse $KO, SO^3$, formé par les noms de l'acide sulfurique et de la potasse juxtaposés, a pour but de faire comprendre que, dans ce corps, l'acide sulfurique et la potasse ne sont pas intimement pénétrés, mais qu'ils sont restés juxtaposés.

On admet qu'il en est ainsi parce que l'on forme d'ordinaire le sulfate de potasse en unissant directement l'acide sulfurique et la potasse, mais le sulfate de potasse se produirait aussi par la réaction directe de l'oxygène sur le sulfure de potassium; par suite on aurait tout autant de droit à écrire sa formule $KS, O^4$ qu'à l'écrire $KO, SO^3$.

L'expérience montre également que le sulfate de potasse se forme dès qu'on abandonne à l'air du sulfite de potasse $KO, SO^2$; par conséquent, sa formule rationnelle est tout aussi bien $KO, SO^2, O$ que $KS, O^4$ et que $KO, SO^3$.

Une autre raison invoquée pour prouver que le sulfate de potasse contient juxtaposés l'acide sulfurique et la potasse, est la décomposition de ce sel par la pile, qui fournit de l'acide sulfurique à un pôle et de la potasse à l'autre. Cet argument est sans valeur aujourd'hui, car il est prouvé que ce sel ne se décompose pas en acide et en base, mais en acide et en oxygène qui se rendent au pôle positif et en métal qui gagne le pôle négatif. Si en réalité l'on recueille de la potasse et non du potassium, cela tient à ce que le potassium décompose l'eau pour former de la potasse et de l'hydrogène.

Donc dans le cas où l'arrangement d'un corps pourrait se déduire de son mode de formation, le sulfate de potasse présenterait trois formules également vraisemblables, et si cet arrangement devait se conclure de son mode de décomposition par la pile, ce n'est pas la formule $KO,SO^3$ qui représenterait l'arrangement du soufre, de l'oxygène et du potassium dans ce corps, mais la formule $K,SO^3,O$. La conclusion évidente de cette discussion est que l'on ignore le mode d'arrangement des corps simples dans les corps composés et qu'on sort du domaine de l'expérience lorsqu'on écrit la formule du sulfate de potasse $KO, SO^3$.

Au point de vue de l'enseignement, le système dualistique se prête si bien à l'explication des réactions de chimie minérale, qu'on le conserve quoiqu'il ne soit qu'une hypothèse renversée par les faits.

Ainsi, cette manière d'envisager le sulfate de potasse fait prévoir la plupart de ses réactions, car à moins de l'attaquer par des moyens de destruction violents, il se résout toujours en acide sulfurique et en potasse.

Elle éveille en nous l'idée de toutes les analogies, de toutes les ressemblances qui existent entre ce sel, les sulfates en général et les autres sels de potasse.

Enfin, nous avons fait remarquer qu'elle nous éclaire immédiatement sur le rôle électrique et sur la fonction chimique des corps qui le constituent.

Depuis quelques années, la théorie qui, fidèle à la méthode expérimentale, ne préjuge rien sur l'arrangement du soufre,

du potassium et de l'oxygène, dans le sulfate de potasse, a fait beaucoup de progrès dans l'esprit des chimistes et surtout dans l'esprit de ceux qui étudient la chimie organique. On la nomme *théorie unitaire* par opposition à la théorie dualistique, parce qu'elle considère chaque composé comme un édifice unique, et que la seconde envisage au contraire chacun d'eux comme un édifice formé par la juxtaposition de deux autres.

Il ne faudrait pas en conclure que la théorie unitaire rejette l'idée d'un arrangement dans les corps composés; elle dit simplement que, ne connaissant pas cet arrangement, elle se refuse à sanctionner par son langage tel arrangement plutôt que tel autre également rationnel.

Au lieu de faire intervenir à chaque pas l'idée de combinaison d'un corps avec un autre, elle admet l'idée de substitution d'un corps à un autre. Ainsi pour en citer un exemple, au lieu de dire qu'en mettant l'acide sulfurique $SO^3,HO$ avec la potasse KO, la potasse prend l'acide sulfurique et chasse l'eau, elle admet le fait expérimental tel qu'il se produit. Avant la réaction, l'on avait de l'acide sulfurique $SO^4,H$, après la réaction l'on a le sulfate de potasse $SO^4,K$; elle en conclut que le potassium a pris la place de l'hydrogène parce que l'expérience apprend cela et rien que cela.

Le champ pour les spéculations scientifiques en devient beaucoup plus vaste, car le chimiste dualistique voit dans le sulfate de potasse un ensemble qui n'est guère modifiable qu'en remplaçant $SO^3$ par un autre acide ou KO par une autre base, tandis que le chimiste unitaire prévoit un nombre de substitutions possibles beaucoup plus considérable, puisqu'elles portent non pas sur deux corps KO et $SO^3$ mais sur les trois corps simples dont il est formé.

# CONSTITUTION DES CORPS.

## FORCES MOLÉCULAIRES.

### COHÉSION. — DISSOLUTION. — AFFINITÉ.

26. **Cohésion.** *Définition.* — Un corps peut toujours être divisé en un certain nombre de parties, et comme il est possible, quelque petit qu'il soit, de le supposer par la pensée divisé en parties plus petites, il semble que la matière soit divisible à l'infini ; mais nous verrons prochainement que les lois qui président aux combinaisons chimiques conduisent à admettre que la matière ne se divise plus au delà d'une certaine limite (72).

Ces parties insécables, dont les dimensions sont si faibles que nous ne pouvons les apercevoir à l'aide des microscopes les plus puissants, sont nommées des *atomes.*

Quand des atomes de même espèce se réunissent, on obtient un corps simple. Quand, au contraire, ce sont des atomes d'espèces différentes, il se produit un corps composé et l'on donne le nom de *molécules* aux fragments insécables de ce composé qui résultent de l'union des atomes des corps simples dont il est formé.

La force qui réunit les atomes d'un corps simple ou les molécules d'un corps composé a été nommée *cohésion.*

27. **Affinité.** *Définition.* — Il est naturel de se demander ce qui arrivera si l'on détruit autant que possible la cohésion d'un corps composé, si l'on réduit à l'état de poudre impalpable,

du sulfate de chaux, par exemple. Sous l'influence de la pulvérisation ses trois éléments vont-ils se séparer? La molécule va-t-elle se détruire? Non, quelle que soit la ténuité de la poudre, on trouvera dans tous les points du soufre, de l'oxygène et du calcium en proportions rigoureusement identiques. Par conséquent, il y a une force qui tient soudés les uns aux autres les divers atomes des corps simples qui forment la molécule d'un corps composé; cette force, différente de la cohésion puisqu'elle subsiste en entier alors que la cohésion est détruite, a reçu le nom *d'affinité*.

L'affinité, comme la cohésion, nous est d'ailleurs inconnue dans son essence, et c'est un mot que nous employons pour expliquer les phénomènes avec plus de facilité.

## DISSOLUTION.

28. On admet l'existence d'une troisième force qui réunit les molécules analogues, comme la cohésion joint les molécules semblables, comme l'affinité soude les molécules dissemblables.

Cette force se nomme la force dissolvante. Chacun connaît ses effets: quand un morceau de sucre est jeté dans l'eau, il y disparaît bientôt et l'on trouve du sucre dans toutes les parties de l'eau employée; on dit alors que le sucre est entré en dissolution. Une force est donc intervenue puisque la cohésion du sucre a été détruite; cette force destructrice de la cohésion n'est pas l'affinité, car si l'on évapore l'eau sucrée, on retrouve le sucre tel qu'on l'avait employé sans qu'il y en ait eu perte aucune.

On dit que cette force a pour effet de réunir les molécules analogues, parce qu'on a remarqué que la dissolution d'un corps s'opère à l'aide d'un autre corps analogue à lui par sa composition. Ainsi, le mercure qui est un métal dissout les métaux, la benzine qui est un corps très-carburé et très-hydrogéné dissout les corps gras qui renferment également beaucoup de carbone et d'hydrogène, l'eau dissout les sels et les corps oxygénés, etc.

29. **Solubilité des corps solides et liquides.** — En général, la solubilité des corps solides dans les liquides croît avec la température. On tire un grand parti de la solubilité des corps solides dans les liquides et surtout dans l'eau pour les purifier, les faire cristalliser, les séparer les uns les autres.

Les liquides peuvent se dissoudre les uns dans les autres; l'éther se dissout dans l'alcool, l'alcool se dissout dans l'eau.

30. **Solubilité des gaz.** — Les gaz se dissolvent dans les liquides, mais cette solubilité se distingue immédiatement de la solubilité des corps solides en ce qu'elle décroît avec la température.

Lorsqu'on place dans le vide ou lorsqu'on fait bouillir la dissolution d'un gaz, tout ce gaz s'échappe.

Un litre d'eau dissolvant $0^{lit},0203$ d'azote évalué à 0° et sous la pression de $760^{mm}$, quand on le met en contact avec ce gaz à 0° sous une pression de $760^{mm}$, on dit que 0,0203 est le *coefficient de solubilité* de l'azote à 0°.

La solubilité des gaz est soumise aux deux lois suivantes :

1° *Lorsqu'un gaz est mis en contact avec un liquide, l'unité de volume de ce liquide en dissout une quantité proportionnelle à la pression que ce gaz exerce sur lui.* (Henry. Bunsen).

On utilise cette propriété dans la fabrication des eaux gazeuses. L'eau dissout son propre volume d'acide carbonique; on parvient à faire dissoudre à l'eau 6, 8, 10, 12 fois son volume d'acide carbonique en opérant sous une pression de 6, 8, 10, 12 atmosphères.

2° *Lorsqu'une atmosphère renfermant plusieurs gaz est en contact avec un liquide, chacun des gaz se dissout comme s'il était seul et s'il possédait la force élastique qui lui appartient dans ce mélange.* (Dalton.)

COEFFICIENT DE SOLUBILITÉ DES PRINCIPAUX GAZ DANS L'EAU.

| Températures. | Oxygène. | Hydrogène. | Azote. | Air. | Protoxyde d'azote. | Ammoniaque. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0° | 0,04114 | 0,01930 | 0,02035 | 0,02471 | 1,3052 | 1049,6 |
| 5° | 0,03628 | 0,01930 | 0,01794 | 0,02179 | 1,0954 | 917,9 |
| 10° | 0,03250 | 0,01930 | 0,01607 | 0,01953 | 0,9196 | 812,8 |
| 15° | 0,02989 | 0,01930 | 0,01478 | 0,01822 | 0,7778 | 743,1 |
| 20° | 0,02838 | 0,01930 | 0,01403 | 0,01704 | 0,6700 | 654,0 |

| Tempé-ratures. | Acide sulfureux. | Acide sulfhydrique | Oxyde de carbone. | Acide carbonique. | Hydrogène protocarboné. | Hydrogène bicarboné. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0° | 79,789 | 4,3706 | 0,03287 | 1,7967 | 0,05449 | 0,2563 |
| 5° | 67,485 | 3,9652 | 0,02920 | 1,4497 | 0,04885 | 0,2153 |
| 10° | 56,647 | 3,5858 | 0,02635 | 1,1847 | 0,04372 | 0,1837 |
| 15° | 49,033 | 3,3012 | 0,02432 | 1,0020 | 0,03909 | 0,1615 |
| 20° | 39,374 | 2,9053 | 0,02312 | 0,9014 | 0,03499 | 0,1488 |
| | | | | | (Bunsen.) | |

Au fond il n'existe que deux forces, l'affinité et la cohésion. La dissolution rentre dans la cohésion, car l'analogie n'est qu'une ressemblance plus ou moins parfaite, et la limite de l'analogie est la similitude. Aussi le meilleur dissolvant d'un corps est ce corps lui-même amené à l'état liquide.

31. Ces trois forces possèdent un caractère qui les distingue nettement des forces étudiées en mécanique.

Elles n'agissent jamais qu'à une distance infiniment petite, à la distance où sont placées les molécules dans les corps, et cette distance est si faible qu'on a l'habitude de dire qu'elles ne réagissent qu'au contact ; de là le nom de *forces moléculaires.*

Quand il s'agit de la pesanteur, par exemple, on ne se préoccupe pas de la forme des corps ; on les suppose réduits à une masse pesante placée à leur centre de gravité pour les calculs qu'on doit effectuer. Il est très-probable que la forme des molécules joue vis-à-vis des forces moléculaires un rôle important, mais nous n'avons quant à présent aucun renseignement sur cette forme.

## COHÉSION.

32. **Causes de ses variations.** — La force de cohésion est variable : chacun sait qu'on éprouve une résistance plus grande à briser un morceau de bois qu'un morceau de craie, et qu'on essayerait en vain de rompre un barreau de fer d'épaisseur assez petite. Elle varie encore davantage suivant l'état du corps : en effet, on éprouve toujours plus de résistance quand on veut séparer un corps solide qu'un corps liquide ; un très-léger effort permet de diviser les molécules de l'eau, de l'huile, etc., mais cet effort est encore plus grand que pour diviser un gaz, car

on prouve en physique que les molécules gazeuses sont dans un état de répulsion continuel.

La cause principale des variations de la cohésion est la chaleur. Pour donner de la dureté à un corps, c'est-à-dire pour accroître sa cohésion, il faut lui soustraire de la chaleur, et inversement. Ainsi le caoutchouc, la cire durcissent au froid, se ramollissent à la chaleur; le diamant se change en noir de fumée qui a la même constitution que lui, lorsqu'on le chauffe, et tout porte à penser que si l'on parvient à faire l'opération inverse, à changer le noir de fumée en diamant, ce sera par un procédé qui lui soustraira de la chaleur.

C'est encore la chaleur qui détruit assez la cohésion d'un solide pour le changer en un liquide, qui détruit assez la cohésion d'un liquide pour le réduire à l'état de gaz. On fait passer successivement la glace à l'état d'eau liquide et à l'état de vapeur d'eau en la soumettant à l'action de la chaleur, et on produit les résultats inverses, c'est-à-dire le passage de la vapeur d'eau à l'état liquide, puis à l'état solide, en la soumettant à un refroidissement gradué.

Il suit de là que la cohésion et la chaleur sont deux forces antagonistes, dont la résultante détermine l'état du corps. Quand la cohésion est prédominante, le corps est solide, quand la chaleur l'emporte, il est gazeux, et si les deux forces s'équilibrent le corps est liquide.

On peut en conclure également que tous les corps doivent être susceptibles d'exister aux trois états, ce qui revient à dire qu'on pourra liquéfier et solidifier tous les gaz en les refroidissant convenablement, et qu'on pourra liquéfier et gazéifier tous les solides si on parvient à les chauffer suffisamment sans les *décomposer*.

La dissolution s'oppose à la cohésion, car elle a pour effet d'amener les corps à l'état liquide.

33. **Cristallisation. Cristaux.**[1] — Quand on détruit la cohésion d'un corps solide au point de l'amener à l'état de liquide ou de gaz et qu'on supprime la cause de ce changement d'état,

[1] L'abbé Haüy est le fondateur de la cristallographie.

le corps liquide ou gazeux tend à reprendre l'état solide. Si ce retour à l'état solide s'opère avec lenteur, on remarque que les molécules se groupent pour former des solides convexes à faces planes, présentant des formes géométriques régulières. Cette propriété est connue sous le nom de *cristallisation*, et ces solides de forme géométrique se nomment des *cristaux*.

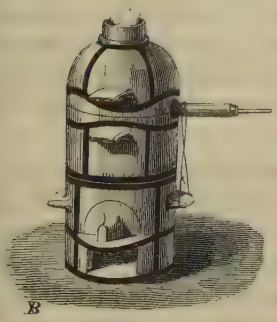
Quand, au contraire, le retour à l'état solide est brusque, la substance se dépose en grains pulvérulents dénués de régularité, et on dit alors que le corps est *amorphe*.

La cristallisation s'opère par trois procédés distincts.

### DIVERS MODES DE CRISTALLISATION.

34. 1° **Fusion.** — Ce procédé s'applique au soufre et à la plupart des métaux; un des exemples les plus remarquables de ce genre de cristallisation est celle du bismuth. On le fond dans un creuset en terre et on le laisse refroidir. Quand il s'est formé à la surface une croûte de quelques millimètres, on y pratique deux ouvertures avec une tige de fer et on fait écouler par l'une le bismuth qui ne s'est pas encore solidifié; l'air rentre par l'autre. On détache alors la croûte qu'on a percée et on trouve les parois du vase tapissées de petites lamelles cubiques que l'action de l'air oxyde légèrement et nuance des teintes de l'arc-en-ciel.

2° **Volatilisation ou sublimation.** — La majeure partie des corps tend à se fondre avant d'entrer en vapeur, cependant, il en est, tels que l'iode et l'arsenic qui, prennent l'état gazeux avant de se liquéfier. Quand on veut faire cristalliser ces corps-là, on a recours à la condensation lente de leurs vapeurs (*fig.* 5).



(Fig. 5.)

Pour obtenir l'arsenic pur on chauffe dans une cornue en grès l'arsenic du commerce, qui est mêlé de particules terreuses; l'arsenic seul se réduit en vapeurs et se

dépose, sous forme de rhomboèdres, dans le col du vase.

L'iode se purifie également par la sublimation ; l'opération peut s'exécuter dans une cornue en verre.

Ce moyen est d'ailleurs applicable à tous les corps volatils. Ainsi l'on s'en sert pour débarrasser le soufre naturel de la terre à laquelle il est mélangé.

3° **Dissolution.** — Ce procédé s'emploie de deux façons et s'applique surtout aux sels, parce qu'ils sont en général solubles dans l'eau.

On utilise aussi les autres dissolvants, l'alcool, l'éther, la benzine.

A. *Méthode par refroidissement.*

Les sels sont, en général, plus solubles à chaud qu'à froid : on les dissout à l'aide de la chaleur dans une quantité d'eau telle que tout le sel n'y puisse pas rester en dissolution à la température ordinaire, et on laisse refroidir le liquide. L'excès du sel se dépose petit à petit et affecte une forme cristalline. La cristallisation est d'autant plus belle que le refroidissement est plus lent.

B. *Méthode par évaporation.*

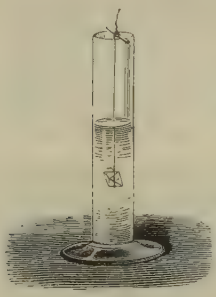
Quand le corps n'est pas sensiblement plus soluble à chaud qu'à froid, comme le sel de cuisine, ou quand il est dissous dans une quantité d'eau capable de le retenir en dissolution à la température ordinaire, on évapore la solution jusqu'à ce qu'une quantité d'eau suffisante ait été entraînée en vapeurs et on abandonne la liqueur à elle-même ; il s'y forme des cristaux. C'est par la concentration de l'eau de la mer, sous l'influence de l'évaporation produite par la chaleur solaire et les vents, qu'on obtient le sel marin si employé dans les arts et dans l'économie domestique.

C'est par la dissolution qu'Ebelmen est parvenu à reproduire en cristaux plusieurs matières naturelles, telles que le corindon qui est de l'alumine, et le rubis spinelle qui est de l'alumine unie à la magnésie. Il a dissous l'alumine pure, ou l'alumine mêlée de magnésie dans l'acide borique, et il a exposé ces mélanges à la haute température d'un four à por-

celaine. Dans ces conditions, l'acide borique étant susceptible de se volatiliser, se réduit lentement en vapeurs et abandonne peu à peu l'alumine ou l'alumine combinée à la magnésie, qui prennent l'aspect cristallin.

Il est impossible d'obtenir de beaux cristaux isolés quand une masse cristalline se dépose dans un liquide, parce que les cristaux s'enchevêtrent les uns dans les autres. Lorsqu'on veut préparer des cristaux parfaitement réguliers, on fait usage du procédé suivant, dû à Leblanc.

On place un cristal au fond d'un vase rempli de la dissolution qui l'a fourni et qu'on nomme son *eau-mère*, et on abandonne ce liquide à l'évaporation spontanée. Le cristal grossit peu à peu, et si l'on a soin de le retourner à intervalles égaux pour que chaque face serve de support au cristal pendant un temps égal, il acquiert une grande régularité et un volume considérable.



(Fig. 6.)

On réussit mieux si, au lieu de placer le cristal sur le fond du vase, on le suspend au moyen d'un fil dans son eau-mère (*fig.* 6).

35. **Importance des formes cristallines.** — Les formes cristallines d'un corps sont si nombreuses, qu'il semble de prime abord que la cristallisation ne soit soumise à aucune règle, mais un examen attentif a montré que chaque corps, en cristallisant, affecte une forme toujours invariable lorsque la cristallisation a lieu dans les mêmes circonstances. C'est ce qui nous a fait dire plus haut que la forme cristalline est une propriété spécifique, qui est très-utile quand il s'agit de déterminer un corps, et qui peut même servir à elle seule à le caractériser.

36. **Clivage.** — On remarque que les cristaux se brisent avec facilité suivant certaines directions, et résistent au contraire à la cassure suivant d'autres. Ces cassures se reproduisent sur le cristal parallèlement à elles-mêmes, de sorte que le cristal se divise en feuillets parallèles.

Cette propriété se nomme *le clivage ;* le clivage est si facile dans certaines substances, comme le *gypse* ou pierre à plâtre,

qu'on l'exécute avec un canif et qu'on en sépare des plaques d'une minceur extrême. Un cristal possède plusieurs sens de clivage, ainsi le diamant en présente quatre ; le fait est bien connu des lapidaires, qui l'utilisent dans la taille de cette pierre précieuse pour simplifier leur travail en enlevant par le clivage les parties défectueuses.

Il est rare que les clivages soient également faciles. Cette propriété se rencontre cependant dans le carbonate de chaux rhomboédrique nommé le *spath d'Islande*, qui offre trois clivages très-faciles inclinés de 105°5′ l'un sur l'autre, ce qui fait que le spath d'Islande se casse toujours suivant des fragments rhomboédriques.

37. **Troncature.** — Quand une arête ou un angle sont remplacés par une petite facette, on dit que l'arête, que l'angle sont tronqués.

38. **Biseau.** — Le biseau est le remplacement d'une arête par deux facettes parallèles à cette arête.

39. **Formes simples, composées.** — Lorsque toutes les faces d'un cristal sont semblables entre elles, la forme est dite *simple*. Elle sera *composée* lorsque le cristal possédera des faces d'espèces différentes. Quand, dans une forme composée, l'une des formes simples est plus développée que les autres, on lui donne le nom de forme *dominante*, réservant aux autres le nom de formes *secondaires*.

40. **Centre.** — Il existe dans un cristal un point tel que toute droite qui y passe et se termine aux faces du cristal, est divisée à ce point en deux parties égales : ce point se nomme *centre* du cristal.

41. **Axes.** — On désigne sous le nom *d'axes de cristallisation*, des lignes imaginaires menées par le centre du cristal, autour desquelles les faces sont disposées symétriquement.

## SYSTÈMES CRISTALLINS.

42. On donne le nom de *système cristallin* à l'ensemble des formes qui ont des systèmes d'axes semblables.

Toutes les formes cristallines sont comprises dans six systèmes d'axes semblables.

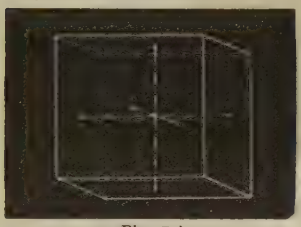
On ne rencontre jamais sur un cristal que des formes simples qui ont le même système d'axes; c'est ce qui a conduit à donner le nom de formes *incompatibles* à celles qui appartiennent à des systèmes différents.

Les six systèmes cristallins sont caractérisés par les dispositions d'axes suivantes :

### PREMIER SYSTÈME

*Système régulier.*

43. Le premier système est caractérisé par trois axes égaux et perpendiculaires entre eux [1].



(Fig. 7.)

Les principales formes simples de ce système sont le cube, l'octaèdre régulier, le dodécaèdre rhomboïdal, le tétraèdre et divers solides à 24 et à 48 faces.

Dans le cube, les axes joignent le milieu des faces (*fig.* 7).

Dans l'octaèdre régulier, les axes joignent les angles opposés (*fig.* 8).

(Fig 8.)

(Fig. 9.)

La forme composée la plus importante de ce système est le cubo-octaèdre obtenu par des troncatures identiques sur les six angles de l'octaèdre (*fig.* 9). On en rencontre à tous les degrés de développement; chez les uns l'octaèdre est à peine modifié par les six faces du cube, chez d'autres les faces du cube sont tellement accusées, qu'il ne reste plus que huit

[1] Les axes sont représentés dans les figures suivantes par de petites barres séparées par deux points.

petites facettes provenant de la disparition successive des huit faces de l'octaèdre.

Le sel ordinaire, les alums, les grenats, le diamant cristallisent dans ce système.

### DEUXIÈME SYSTÈME.

*Système du prisme droit à base carrée ou tétragonal.*

44. Le second système est caractérisé par trois axes perpendiculaires entre

Fig. 10.

Fig. 11.

eux. Deux sont égaux, le troisième est inégal : on le nomme axe principal.

Les formes simples de ce système sont le prisme et l'octaèdre droits à base carrée (*fig.* 10). Souvent le prisme est terminé par les faces de l'octaèdre (*fig.* 11).

Le bioxyde d'étain, le calomel cristallisent sous des formes appartenant à ce système.

### TROISIÈME SYSTÈME.

*Système hexagonal ou rhomboédrique.*

Fig. 12.

45. Il est caractérisé par quatre axes. Trois sont semblables entre eux, dans le même plan et inclinés à 60°; le quatrième est différent et perpendiculaire sur le plan des trois autres.

Cette disposition est très-saillante dans le dodécaèdre hexagonal (*fig.* 12).

Dans l'hexagone de la base sont les trois axes semblables, le quatrième joint les deux sommets du dodécaèdre.

Ce dodécaèdre se combine au prisme à six pans, pour donner la forme suivante, qui est celle du quarz (*fig.* 13).

(Fig. 13.)

Si dans le dodécaèdre hexagonal (*fig.* 12) on prolonge les faces alternatives jusqu'à la disparition complète des faces intermédiaires, on obtient un solide à six faces qui sont des rhombes; ce qui lui a valu le nom de *rhomboèdre* (*fig.* 14). Cette forme est au dodécaèdre ce que le tétraèdre régulier est à l'octaèdre régulier. On nomme ces formes des formes *hémiédriques*.

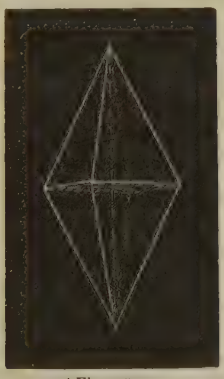
(Fig. 14.)

Le sesquioxyde de fer, l'alumine, le quarz, le spath d'Islande cristallisent dans des formes de ce système.

### QUATRIÈME SYSTÈME.

*Système rectangulaire droit ou système rhombique.*

(Fig. 15.)



(Fig. 16.)

46. Il est caractérisé par trois axes rectangulaires, n'ayant aucun rapport de longueur nécessaire. Les formes ordinaires sont :

1° Le prisme droit à base rectangle (*fig.* 15).

Ex. : la variété de carbonate de chaux nommée *arragonite*.

2° l'octaèdre droit à base rhombe (*fig.* 16).

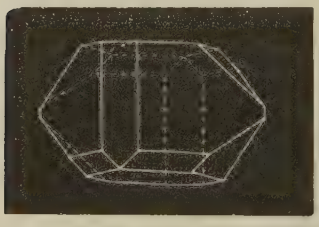
Ex. : le soufre natif et le soufre cristallisé à froid dans le sulfure de carbone.

### CINQUIÈME SYSTÈME.

*Système rectangulaire oblique ou système monoklinoédrique.*

47. Il est caractérisé, comme le précédent, par trois axes n'ayant aucun rapport de longueur nécessaire; la différence réside dans l'inclinaison. Deux de ces axes sont obliques entre eux, le troisième est perpendiculaire sur le plan des deux autres.

Les prismes obliques à base carrée, rectangulaire ou rhombe appartiennent à ce système; car les deux axes situés dans le carré, le rectangle, le rhombe sont perpendiculaires entre eux. L'autre axe est oblique sur le plan de la base puisque le prisme est oblique.



(Fig. 17.)

Le soufre cristallise, par voie de fusion, en longues aiguilles transparentes dans lesquelles domine un prisme oblique à base rhombe (*fig.* 17).

Le sulfate de chaux (pierre à plâtre), le sulfate de fer, cristallisent aussi dans des formes de ce système.

### SIXIÈME SYSTÈME.

*Système du prisme oblique à base de parallélogramme ou système triklinoédrique.*

48. Les trois axes ont, comme dans les deux systèmes précédents, des rapports quelconques de grandeur. La différence réside dans l'inclinaison; les trois axes sont obliques entre eux. Le sulfate de cuivre cristallise dans ce système.

49. **Détermination de la forme cristalline.** — Il est rare

que les cristaux, naturels ou artificiels, présentent une régularité parfaite. D'ordinaire, ils sont implantés dans les cristaux voisins et souvent aussi certaines faces ont pris un développement tellement exagéré, qu'il est difficile de reconnaître la véritable forme du cristal. Il est, au milieu de tous ces changements, un élément parfaitement constant, c'est l'inclinaison respective des faces. Dès lors, pour déterminer un cristal, il faut mesurer les inclinaisons des faces les unes sur les autres et en déduire, par le calcul, les angles des axes et leurs longueurs relatives.

La mesure de l'inclinaison des faces les unes sur les autres s'opère au moyen d'instruments nommés *goniomètres*. On en distingue deux sortes : le goniomètre par application, qui est peu précis, et le goniomètre par réflexion, qui fournit des résultats beaucoup plus exacts (Voir les Traités de physique ).

50. **Dimorphisme.** — On avait admis, dans l'origine, qu'un corps n'affectait jamais que des formes appartenant au même système cristallin; mais il est parfaitement reconnu maintenant qu'une substance est susceptible de cristalliser sous des formes incompatibles : c'est en cela que consiste le *dimorphisme*.

Le soufre et le carbonate de chaux en sont deux exemples très-communs.

Le soufre cristallise dans le sulfure de carbone, à la température ordinaire, en octaèdres droits à base rhombe du quatrième système cristallin, tandis que par fusion il forme des prismes obliques appartenant au cinquième système cristallin.

La variété de carbonate de chaux naturel, connue sous le nom de *spath d'Islande*, cristallise en rhomboèdres de 105° 5′. La variété désignée sous le nom d'*arragonite* constitue des prismes droits à base rectangle, appartenant au quatrième système cristallin, qui sont par conséquent incompatibles avec les cristaux rhomboédriques de spath.

Un corps est dit *polymorphe* s'il est susceptible de se présenter sous plus de deux formes incompatibles. L'oxyde de titane est dans ce cas : il cristallise sous trois formes incompatibles.

51. **Isomorphisme.** — Nous venons de voir qu'un même corps affectait quelquefois deux formes cristallines incompatibles; par contre, deux corps différents cristallisent souvent sous la même forme, ou sous une forme très-voisine, ne différant que par de très-faibles modifications dans la valeur des angles. Lorsqu'en outre ces corps sont susceptibles de se remplacer dans un même cristal, *sans altérer sensiblement* la valeur des angles, on dit qu'ils sont *isomorphes.*

Cette dernière condition, qu'on oublie souvent d'indiquer, est indispensable. Ainsi, lorsqu'on fait cristalliser ensemble des dissolutions d'alun ordinaire et d'alun de chrome, qui tous deux cristallisent en octaèdres réguliers, on n'obtient qu'une seule sorte de cristaux et chacun d'eux renferme de l'alun ordinaire et de l'alun de chrome. L'alun de chrome est isomorphe avec l'alun ordinaire.

Il n'en serait plus de même si l'on mêlait des dissolutions d'alun et de chlorure de sodium, qui tous deux cristallisent dans le système cubique. On obtiendrait, par l'évaporation, deux sortes de cristaux ayant la même forme; les uns seraient formés d'alun et les autres de chlorure de sodium. Ces deux corps ne sont pas isomorphes.

Lorsqu'on examine la composition de l'alun ordinaire et celle de l'alun de chrome, on trouve qu'elles sont tout à fait analogues. Leurs formules sont, en effet :

$$\text{Alun ordinaire} - KO, SO^3, Al^2O^3, 3SO^3 + 24HO;$$
$$\text{Alun de chrome} - KO, SO^3, Cr^2O^3, 3SO^3 + 24HO.$$

On voit qu'il y a simplement substitution, dans le second, de deux équivalents de chrome à deux équivalents d'aluminium.

Cette analogie se retrouve dans tous les corps isomorphes, dans le sulfate de fer et le sulfate de cuivre, dans les phosphates et les arséniates correspondants, etc.

Au contraire, la formule de l'alun,

$$KO, SO^3, Al^2O^3\ 3SO^3 + 24HO,$$

et celle du chlorure de sodium,

$$NaCl,$$

qui ne sont pas isomorphes, quoiqu'ils cristallisent de la même façon, ne présentent aucune analogie.

Nous tirerons de ces faits cette importante conclusion, que l'isomorphisme est une loi qui rattache la similitude de la forme à la similitude de la composition, et que les corps isomorphes ont une constitution chimique analogue.

Quand les corps isomorphes sont cristallisés dans le système régulier, comme l'alun de chrome, l'alun de potasse, il n'y a pas de variation possible dans les angles, car tous les octaèdres réguliers et tous les cubes sont identiques. Il n'en est pas de même pour les autres systèmes, et c'est ce qui nous a fait ajouter, dans la définition de l'isomorphisme, que les substances isomorphes étaient susceptibles de se remplacer, sans altérer *sensiblement* la valeur des angles.

Les carbonates de chaux, de protoxyde de fer, de protoxyde de manganèse, de magnésie et de protoxyde de zinc, qu'on trouve cristallisés en rhomboèdres dans la nature, sont isomorphes, car ils sont susceptibles de se remplacer dans un même cristal. Les angles de ces rhomboèdres ne sont pas identiques, mais la différence est si faible, qu'on ne peut pas la distinguer au premier aspect et qu'il est nécessaire de recourir à l'emploi des goniomètres.

Ainsi, les angles de ces rhomboèdres sont :

| | | |
|---|---|---|
| Pour le carbonate | de chaux | 105° 5′ |
| — | de fer | 107° |
| — | de manganèse | 107° 20′ |
| — | de magnésie | 107° 25′ |
| — | de zinc | 107° 40′ |

C'est Gay-Lussac qui remarqua le premier qu'un cristal d'alun ordinaire, placé dans une dissolution d'alun d'ammoniaque, y grossissait en gardant exactement sa forme.

Beudant constata plus tard d'autres faits analogues, mais c'est M. Mitscherlich qui établit la loi de l'isomorphisme, en faisant voir que ce remplacement n'a lieu qu'entre les corps dont la forme cristalline est rigoureusement ou sensiblement la même.

51 *bis*. Cette loi rend aux chimistes les plus grands services dans la fixation des formules des corps.

Ex. : L'aluminium ne fournit avec l'oxygène qu'un seul oxyde, l'alumine.

Il était naturel de le représenter par la formule AlO. Gay-Lussac ayant reconnu que cet oxyde était isomorphe avec le sesquioxyde de fer, dont la formule est $Fe^2O^3$, lui attribua la formule correspondante $Al^2O^3$.

## CARACTÈRES DE L'AFFINITÉ.

52. L'affinité chimique est une force moléculaire, car elle n'agit qu'au contact.

La baryte réagit sur l'acide sulfurique pour donner, en contact avec lui, un trouble blanc, dû à la précipitation du sulfate de baryte.

Si l'on met sur une plaque de verre une goutte de dissolution de baryte et tout auprès une goutte d'acide sulfurique, elles restent limpides, quelque rapprochées qu'elles soient; mais, dès qu'on les réunit, on voit un trouble se produire au point touché et ce trouble se communiquer de proche en proche dans tout le liquide. L'expérience, faite avec plus de soin sur le porte-objet du microscope, montrerait qu'à un centième de millimètre de distance la réaction n'a pas lieu.

53. Quand une combinaison chimique se forme, il se produit un dégagement de chaleur et même de lumière, si la combinaison est énergique.

L'eau que l'on verse sur la chaux forme avec elle un hydrate, dont la production s'accompagne d'un dégagement de chaleur tel, qu'une partie de l'eau est réduite en vapeur et qu'en se plaçant dans des conditions convenables, on peut enflammer de la poudre.

Si l'on fait tomber quelques gouttes d'acide sulfurique sur de la baryte, la formation du sulfate de baryte produit un dégagement de chaleur si considérable, que la baryte devient incandescente.

D'ailleurs, quand nous nous chauffons, la chaleur développée

par le combustible est due à sa combinaison avec l'oxygène de l'air.

54. Quand l'affinité s'exerce, on observe également un dégagement d'électricité, et pour en avoir la preuve, il suffit de se rappeler que l'énorme quantité d'électricité qu'on obtient dans les piles, est due à diverses réactions chimiques, et notamment à la réaction du zinc sur l'acide sulfurique.

55. L'affinité s'exerce avec d'autant plus d'énergie que les corps sont plus dissemblables.

Les métaux, qui sont des corps dont les propriétés sont très-rapprochées les unes des autres, s'unissent avec difficulté et avec une production de chaleur presque insensible. Au contraire, les métalloïdes et les métaux se combinent avec un vif dégagement de chaleur : ainsi, l'antimoine, le fer, le cuivre brûlent dans le chlore.

56. Les combinaisons diffèrent d'autant plus de leurs générateurs que ceux-ci sont plus dissemblables.

Les alliages ressemblent à s'y méprendre aux métaux, tandis qu'au contraire les sels ont perdu toutes les propriétés des acides et des bases. Ainsi, l'acide chlorhydrique et la soude sont des poisons et des agents corrosifs très-actifs, tandis que le chlorure de sodium, qui résulte de leur union directe, n'est autre chose que le sel avec lequel on assaisonne tous les aliments.

57. Plus deux corps ont d'affinité l'un pour l'autre et moins ils forment de composés en s'unissant entre eux.

Le potassium prend feu dans le chlore, ce qui nous donne la mesure de son affinité pour lui ; on ne peut obtenir qu'un seul chlorure de potassium. Au contraire, l'azote et l'oxygène, qui ne s'unissent pas directement dans les conditions ordinaires, forment cinq composés distincts.

## CAUSES MODIFICATRICES DE L'AFFINITÉ.

Un grand nombre de causes modifient l'action de l'affinité.

58. 1° **Cohésion.** — Parmi elles, il n'en est pas de plus active que l'état du corps, ce qui revient à dire que la cohésion a la

plus grande influence sur l'affinité. Quand la cohésion est forte comme dans un corps solide, l'affinité s'exerce difficilement, et l'on cite comme de rares exceptions les corps solides qui réagissent l'un sur l'autre. Tels sont la chaux et le sel ammoniac en poudre, qui dégagent du gaz ammoniac.

Quand on amène les corps à l'état gazeux et surtout à l'état liquide, l'affinité devient beaucoup plus active. Le soufre et le cuivre sont deux corps simples, qui ne réagissent pas à la température ordinaire, quelque intime que soit le mélange. Dès qu'on le chauffe de façon à fondre le soufre, la combinaison a lieu avec une vive incandescence.

L'état liquide est, en conséquence, très-propre à développer les combinaisons, et les anciens chimistes avaient déjà remarqué ce fait, car ils disaient : *Corpora non agunt nisi soluta.*

59. 2° **Dissolution.** — On comprend alors que la dissolution soit souvent mise à profit par les chimistes pour favoriser les combinaisons.

Quand on mélange du bicarbonate de soude et de l'acide tartrique en poudre, ces deux matières ne réagissent pas l'une sur l'autre, mais dès qu'on les mouille avec de l'eau, elles se décomposent mutuellement et dégagent de l'acide carbonique. On utilise cette réaction pour produire l'eau de Seltz sur les tables.

### LOIS DE BERTHOLLET.

La cohésion a une si grande influence sur le jeu de l'affinité que Berthollet a montré qu'il est possible de prévoir les réactions qui se passent entre les acides, les bases et les sels, lorsqu'il peut se former des corps dont la cohésion est plus forte, ou plus faible que celle des substances réagissantes.

Ce point important peut se résumer ainsi :

Toutes les fois qu'on place un acide, une base ou un sel, en présence d'un autre sel, ces deux corps réagissent, s'il peut se former, soit un composé plus insoluble, soit un composé plus volatil que ceux que l'on a mis en présence.

Quelques exemples ne laisseront aucun doute sur ces deux faits.

60. **Première loi.** — L'insolubilité, ou la solubilité moins grande, détermine la réaction d'un acide, d'une base ou d'un sel sur un autre sel.

A. *Acide.* — L'acide silicique est insoluble dans l'eau : si nous versons de l'acide sulfurique dans une dissolution de silicate de potasse, l'acide sulfurique s'emparera de la potasse et l'acide silicique se précipitera.

On a cru pendant longtemps que cette réaction était due à ce que l'acide sulfurique était plus énergique que l'acide silicique, mais cette raison n'est pas admissible, car nous allons voir (61) que, dans des circonstances physiques différentes, ce sera l'acide silicique qui chassera l'acide sulfurique.

On exprime cette réaction par l'égalité :

$$\underset{\text{silicate de potasse.}}{KO,SiO^3} + \underset{\text{acide sulfurique.}}{SO^3HO} = \underset{\text{sulfate de potasse.}}{KO,SO^3} + \underset{\text{acide silicique.}}{SiO^3HO}$$

B. *Base.* Si l'on verse de la potasse (qui est soluble) dans un sel de fer qui contient une base insoluble, elle se précipitera.

$$\underset{\text{potasse.}}{KOHO} + \underset{\text{sulfate de fer.}}{FeO,SO^3} = \underset{\text{sulfate de potasse.}}{KO,SO^3} + \underset{\text{protoxyde de fer.}}{FeOHO}$$

C. *Sel.* Le sulfate de potasse et l'azotate de baryte sont des sels solubles ; mis en présence, ils réagiront, parce que le sulfate de baryte est insoluble.

$$\underset{\text{sulfate de potasse.}}{KO,SO^3} + \underset{\text{azotate de baryte.}}{BaO,AzO^5} = \underset{\text{azotate de potasse.}}{KO,AzO^5} + \underset{\text{sulfate de baryte.}}{BaO,SO^3}$$

Cet échange des acides et des bases est connu sous le nom de *double décomposition.*

Donc, quand il peut se produire un corps dont la cohésion est plus forte que celle des corps en présence, l'affinité est mise en jeu.

61. **Deuxième loi.** — La volatilité détermine la réaction d'un acide, d'une base ou d'un sel sur un autre sel.

A. *Acide.* L'acide carbonique, étant plus volatil que l'acide sulfurique, est déplacé de ses sels par ce dernier.

$$\underset{\text{carbonate de potasse}}{KO,CO^2} + \underset{\text{acide sulfurique.}}{SO^3HO} = \underset{\text{sulfate de potasse.}}{KO,SO^3} + \underset{\text{eau}}{HO} + \underset{\text{acide carbonique.}}{CO^2}$$

Par cette même raison, l'acide silicique qui est tout à fait fixe, chasse, à la température du rouge, l'acide sulfurique des sulfates et s'unit à la base.

B. *Base.* La chaux (base fixe) chasse l'ammoniaque (base volatile) de ses combinaisons.

$$\underset{\text{chaux.}}{CaO} + \underset{\text{chlorhydrate d'ammoniaque.}}{AzH^3,HCl} = \underset{\text{chlorure de calcium.}}{CaCl} + \underset{\text{eau.}}{HO} + \underset{\text{ammoniaque.}}{AzH^3}$$

C. *Sel.* Le sulfate d'ammoniaque est peu volatil, le carbonate de chaux ne l'est pas du tout; si on les met en présence, il en résulte du carbonate d'ammoniaque, qui est le plus volatil des corps qui peuvent prendre naissance.

$$\underset{\text{sulfate d'ammoniaque.}}{AzH^3HO,SO^3} + \underset{\text{carbonate de chaux.}}{CaO,CO^2} = \underset{\text{carbonate d'ammoniaque.}}{AzH^3HO,CO^2} + \underset{\text{sulfate de chaux.}}{CaO,SO^3}$$

En résumé, l'affinité intervient, quand il peut se produire un corps dont la cohésion est plus forte ou plus faible que celle des corps en présence.

62. 3° **Loi des masses.** — Berthollet fait intervenir aussi l'influence de la masse, pour expliquer certains phénomènes, et l'on admet que quand on a affaire à des corps à peu près également volatils ou solubles, c'est celui qui agit avec une masse plus grande qui déplace l'autre.

Une faible quantité de sulfure de potassium est décomposée par un courant longtemps prolongé d'acide carbonique, et l'acide sulfhydrique se dégage. Inversement, le carbonate de potasse en petite quantité, soumis à l'action d'un courant considérable d'acide sulfhydrique, est changé en sulfure de potassium, et l'acide carbonique se dégage.

63. 4° **Chaleur.** — La chaleur n'agit pas seulement par le changement qu'elle amène dans l'état du corps; elle intervient

aussi par elle-même et tantôt elle favorise, tantôt elle détruit les combinaisons chimiques. Ce dernier effet arrive, en général, lorsqu'on exagère son action.

Le mercure, chauffé à l'air vers 300°, se recouvre d'une poudre rouge qui est l'oxyde de ce métal. Cet oxyde, porté à une température de 360° à 400°, se détruit et régénère le mercure et l'oxygène.

64. 5° **Électricité.** — L'étincelle électrique, qui sillonne un mélange des gaz hydrogène et oxygène, les combine pour former de l'eau, tandis que l'étincelle qui passe à travers le gaz ammoniac, le décompose en ses éléments, azote et hydrogène.

Il est à remarquer, au sujet de l'étincelle électrique, qu'elle agit d'ordinaire en raison de la température rouge qu'elle amène. C'est ce qui arrive dans les deux exemples que nous venons de citer, car la chaleur rouge combine l'oxygène et l'hydrogène et détruit le gaz ammoniac.

Le courant électrique est l'agent de décomposition par excellence. C'est à l'aide de cet agent que Davy est parvenu à retirer le potassium et le sodium de la potasse et de la soude, et c'est sur la décomposition des sels d'or, d'argent et de cuivre par la pile, que sont fondés les arts, si répandus aujourd'hui, de la dorure, de l'argenture et de la galvanoplastie.

65. 6° **Lumière.** — La lumière agit comme la chaleur et l'étincelle électrique, mais avec une intensité beaucoup moindre.

Un rayon de soleil combine avec explosion le chlore et l'hydrogène; il détruit, au contraire, le chlorure, le bromure, l'iodure d'argent, déposés sur la feuille de papier du photographe et laisse un résidu noir d'argent métallique.

66. 7° **Compression. Choc.** — La compression, le choc, favorisent souvent la destruction des corps. Le choc du fer sur le fulminate de mercure qui est introduit dans une capsule, suffit pour le décomposer.

Quelquefois ils favorisent la combinaison. Quand on comprime brusquement un mélange d'oxygène et d'hydrogène, ces deux gaz se combinent, comme lorsqu'on les chauffe ou qu'on y fait passer une étincelle électrique.

Ces actions ne sont dues encore qu'à la chaleur dégagée par

suite de la violence du choc, car Aimé a fait descendre dans la Méditerranée un mélange d'hydrogène et d'oxygène à une profondeur telle, qu'il était soumis à une pression de plusieurs centaines d'atmosphères, et il a retrouvé ces gaz tout à fait intacts. Comme la compression était très-lente, la chaleur résultant de cette compression se dissipait dans l'eau au fur et à mesure de sa production, et n'était pas suffisante pour porter le mélange à la température nécessaire à la combinaison.

67. 8° **Force catalytique.** — Tous ces faits se comprennent, s'analysent avec facilité : il n'en est plus de même des suivants.

Il est une substance qu'on nomme l'eau oxygénée. Quand on y fait tomber du platine en poudre, elle perd la moitié de l'oxygène qu'elle contient, et le platine, sans lequel la décomposition n'aurait pas lieu, n'en prend pas une trace.

Le chlorate de potasse dégage, par l'action de la chaleur, tout l'oxygène qu'il contient, mais la température nécessaire est assez élevée. Il suffit d'ajouter au chlorate de potasse un peu d'oxyde de cuivre, pour que la décomposition ait lieu à une température beaucoup plus basse ; or l'oxyde de cuivre ne se décompose pas par la chaleur et n'absorbe pas trace de l'oxygène dégagé. Sans lui, cependant, le dégagement d'oxygène n'aurait pas lieu.

Quand on place du platine à l'état très-poreux, qu'on nomme la *mousse* ou *l'éponge de platine*, dans un mélange d'oxygène et d'hydrogène, ces deux gaz se combinent avec une vive détonation et l'on retrouve, après l'expérience, la quantité précise de platine qu'on avait employée.

Cette dernière réaction est susceptible d'être interprétée. L'expérience montre que les corps poreux condensent les gaz et que la mousse de platine, en particulier, est susceptible d'absorber dans ses pores d'énormes quantités d'oxygène et d'hydrogène. Cette condensation dégage une chaleur suffisante pour opérer la combinaison des deux gaz ; et ce qui montre que la chaleur est bien la cause déterminant le phénomène, c'est que la détonation du mélange d'oxygène et d'hydrogène n'a lieu que lorsque la mousse de platine a été portée au rouge.

Cette explication ne peut être admise pour les deux premières réactions, et jusqu'à ce jour on n'a pu en trouver une qui soit satisfaisante. On dit alors que le platine, l'oxyde de cuivre exercent une action de *présence*, et l'on rapporte ces faits à une force inconnue, nommée par Berzélius *force catalytique* (qui ne s'analyse pas).

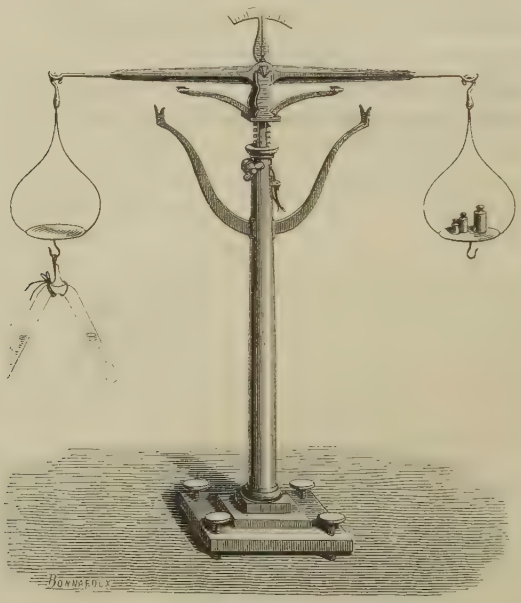
Ce nom ne nous éclaire en rien sur la nature des phénomènes, mais il facilite l'exposition des faits.

68. 9° **État naissant.** — On a remarqué que certains corps, qui ne s'unissent pas dans les conditions ordinaires, se combinent au contraire au moment précis où ils sortent des composés dans lesquels ils étaient engagés. L'azote et l'hydrogène ne s'unissent pas, quand on fait rendre dans un vase ces deux gaz déjà préparés; mais si l'on attaque de l'étain par l'acide azotique, il se produit simultanément de l'azote et de l'hydrogène, qui se combinent et forment de l'ammoniaque. On exprime cette idée en disant que l'azote et l'hydrogène, qui ne s'unissent pas directement, le font lorsqu'ils sont *à l'état naissant*.

# LOIS DE L'AFFINITÉ.

## 1° LOI DES POIDS.

69. **Le poids d'un composé est égal à la somme des poids de ses composants.** — Cette loi est due à Lavoisier. Elle est la cause des progrès immenses que la chimie a faits entre ses



(Fig. 18.)

mains et entre celles des chimistes qui lui ont succédé (*fig.* 18).

Plaçons, dans l'une des branches d'un tube ayant la forme d'un V renversé, une dissolution d'azotate de baryte, et dans

l'autre une dissolution de sulfate de potasse; ces deux sels, n'étant pas en contact, ne réagissent pas. Fermons le tube à la lampe et équilibrons-le avec des poids.

Inclinons le tube de façon à mélanger les liquides ; aussitôt le liquide se trouble par la formation du sulfate de baryte.

Fixons de nouveau le tube à la balance; son poids n'a pas subi la plus légère variation.

Il est cependant des circonstances où le poids semble augmenter. Du fer qui s'est rouillé, du cuivre qui s'est recouvert de vert de gris, pèsent davantage que ne pesaient ces métaux dans l'origine.

Il en est d'autres dont le poids semble diminuer, s'annihiler même. Le charbon, le bois brûlent dans un foyer, sans laisser d'autre résidu qu'un peu de cendre.

L'explication de ces faits est restée ignorée jusqu'à la fin du siècle dernier, c'est-à-dire jusqu'au moment où les travaux de divers chimistes, et surtout de Priestley, eurent montré l'existence des gaz, permis de les recueillir et de les distinguer les uns des autres. Si le fer qui se rouille, si le cuivre qui se couvre de vert de gris, augmentent de poids, c'est que la rouille est du fer qui a fixé l'oxygène et l'eau de l'air, c'est que le vert de gris est du cuivre qui s'est combiné à l'oxygène, à l'eau et à l'acide carbonique de l'air; mais si l'on pèse, d'une part, le fer, l'oxygène et l'eau qu'il a absorbés et de l'autre, la rouille qui a pris naissance, on trouve des poids rigoureusement égaux. Il en serait de même pour le cuivre.

Si le charbon semble s'annihiler dans sa combustion, c'est que ce corps s'unit, dans ces circonstances, à l'oxygène de l'air pour former un autre gaz, l'acide carbonique. Le poids du charbon et de l'oxygène employés, déduction faite du poids des cendres, est mathématiquement égal à celui de l'acide carbonique formé.

Aussi quand nous écrivons :

$$K\,O, S\,O^3 + Ba\,O, Az\,O^5 = K\,O, Az\,O^5 + Ba\,O, S\,O^3,$$

nous entendons dire que la somme des poids des corps inscrits dans le second membre, égale la somme des poids des corps qui sont dans le premier.

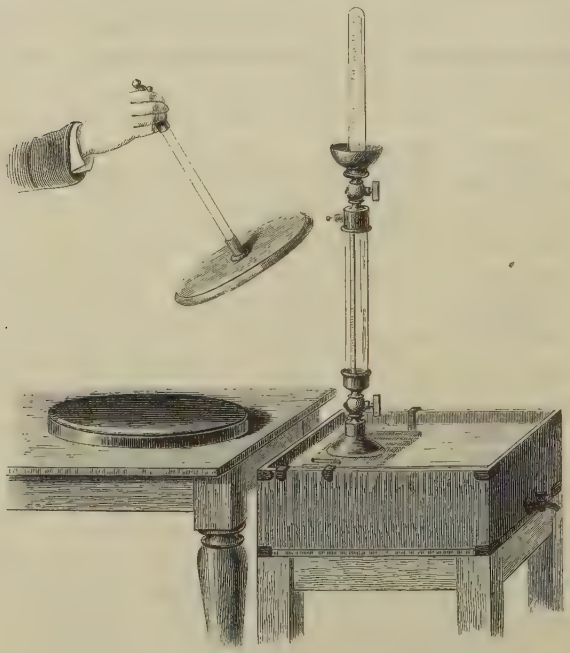
Nous poserons donc en principe absolu :

*Rien ne se perd, rien ne se crée dans les réactions chimiques.*

## 2° LOI DES PROPORTIONS DÉFINIES.

70. **Quand les corps se combinent, c'est toujours suivant certaines proportions invariables.** — Cette loi a été découverte par Proust.

Si l'on place dans un eudiomètre (151) 1 volume d'oxygène et 2 volumes d'hydrogène et qu'on y fasse passer une étincelle



(Fig. 19.)

électrique, ces deux gaz disparaissent intégralement pour former de l'eau (*fig.* 19).

Si l'on y introduit 2 volumes d'hydrogène et 2 volumes d'oxygène, il reste rigoureusement un volume d'oxygène. Si

l'on y mêle 3 volumes d'hydrogène et 1 volume d'oxygène, on obtient encore un volume de résidu, mais il est formé d'hydrogène pur.

En conséquence, 2 volumes d'hydrogène exigent un volume d'oxygène pour former de l'eau; une bulle en excès de l'un ou de l'autre reste comme résidu.

L'acide chlorhydrique et l'ammoniaque sont deux gaz composés qui se combinent directement. L'expérience montre qu'un volume de gaz chlorhydrique absorbe un volume égal au sien de gaz ammoniac et que tous deux disparaissent en entier, parce qu'il se forme du chlorhydrate d'ammoniaque qui est solide. Si l'on emploie un excès de l'un ou de l'autre, cet excès, quelque minime qu'il soit, reste sans se combiner.

Ce raisonnement s'applique évidemment aux poids de ces volumes. En admettant qu'un volume d'oxygène pèse 100, deux volumes d'hydrogène pèsent 12,5; par conséquent, 100 parties d'oxygène en poids s'unissent exactement à 12,5 parties d'hydrogène en poids. Si l'on met 101 d'oxygène avec les 12,5 d'hydrogène, 1 partie d'oxygène restera libre; si l'on emploie 13,5 d'hydrogène, une partie d'hydrogène se retrouvera.

Pareillement, 455,7 d'acide chlorhydrique exigent exactement 212,50 d'ammoniaque, pour former le chlorhydrate d'ammoniaque.

## 3° LOI DES PROPORTIONS MULTIPLES.

71. **Lorsque deux corps se combinent en plusieurs proportions, les poids de l'un de ces corps, qui s'unissent à un même poids de l'autre, sont entre eux comme des nombres simples.** — Cette loi a été découverte en 1808 par Dalton.

Nous venons de voir que l'eau était formée de 12,50 d'hydrogène et de 100 d'oxygène. Ce corps n'est pas le seul oxyde d'hydrogène. On en connaît un deuxième : si l'on cherche la quantité d'oxygène qui est unie à 12,50 d'hydrogène dans ce nouveau composé, on trouve qu'elle est exactement de 200.

Le premier est le protoxyde d'hydrogène, le second est le bioxyde.

L'azote et l'oxygène se combinent en cinq proportions définies. Admettons, comme dans le cas précédent, que la combinaison la moins oxygénée contienne 100 d'oxygène en poids, nous trouverons que :

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 175 | d'azote | s'unissent à | 100 | d'oxygène | dans le protoxyde. |
| 175 | — | — | $2 \times 100$ | — | bioxyde. |
| 175 | — | — | $3 \times 100$ | — | l'acide azoteux. |
| 175 | — | — | $4 \times 100$ | — | l'acide hypoazotique. |
| 175 | — | — | $5 \times 100$ | — | l'acide azotique. |

Donc les poids d'oxygène, qui s'unissent à un même poids d'azote, sont entre eux comme les nombres 1, 2, 3, 4, 5.

Ces rapports sont rigoureusement vrais et non approximatifs.

* 72. **La matière n'est pas divisible à l'infini.** — La loi des propositions multiples conduit à une conclusion importante, que nous avons énoncée (26), sans donner de preuves à l'appui : la matière n'est pas divisible à l'infini.

Soient deux corps A et B susceptibles de former plusieurs combinaisons. Supposons le problème résolu, c'est-à-dire que la matière ne soit pas divisible à l'infini, et appelons $a$ les atomes de A, et $b$ les atomes de B. Admettons que la première combinaison contienne un atome de A et un atome de B et que le poids du corps A reste invariable,

| | | |
|---|---|---|
| Cette combinaison sera représentée par | | $a + b$. |
| Une deuxième | — — | $a + mb$. |
| Une troisième | — — | $a + nb$. |
| Une quatrième | — — | $a + pb$. |

$m$, $n$, $p$ seront nécessairement des nombres entiers, car s'ils étaient représentés par des fractions, $b$ serait divisible ; or nous sommes partis de cette supposition qu'il ne l'était pas, donc les autres combinaisons de A et B contiendront des quantités de B qui seront des multiples par des nombres entiers de la quantité de B qui est contenue dans la première. Ce qui revient à dire, qu'en admettant que la matière n'est pas divisible à l'infini et que chaque corps est formé d'atomes, on est conduit à

la loi des proportions multiples, qui est vérifiée par l'expérience. Supposons, au contraire, que la matière soit divisible à l'infini et que la première combinaison de deux corps A et B renferme $a$ du premier et $b$ du second ; les autres contiendront le poids $a$ du corps A uni à des quantités quelconques de B, $c$, $d$, qui ne seront pas nécessairement des multiples de $b$ par un nombre simple, et nous serons conduits à cette conclusion que $a$ s'unira à des poids $b$, $c$, $d$ qui n'auront entre eux aucun rapport. Or ce fait est démenti par l'analyse des milliers de combinaisons qu'on connaît aujourd'hui.

## 4° LOI DES NOMBRES PROPORTIONNELS.

* 73. **Non-seulement les corps s'unissent en proportions définies et multiples, mais encore les poids de deux corps qui s'unissent à une même quantité d'un troisième, représentent exactement ou multipliés par des nombres simples, les poids proportionnellement auxquels ces deux corps s'unissent entre eux et aux autres corps.**

Prenons pour exemple l'ensemble des combinaisons formées par l'oxygène et le chlore, et choisissons 1 d'hydrogène pour terme de comparaison.

1° 1 d'hydrogène en poids se combine à 35.5 de chlore pour former l'acide chlorhydrique.

Il n'existe que cette combinaison entre le chlore et l'hydrogène.

1 d'hydrogène en poids s'unit à 8 d'oxygène pour former l'eau.

1 d'hydrogène s'unit à 2 × 8 ou 16 d'oxygène pour former le bioxyde d'hydrogène.

Donc les poids de chlore et d'oxygène qui s'unissent à un même poids d'hydrogène 1 sont entre eux comme :

35,5 et 8,

ou comme

35,5 et 2 × 8.

2° Le chlore s'unit à l'oxygène pour former cinq composés définis. Si l'on rapporte leur composition à 35.5 de chlore, on trouve que :

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 35.5 | de chlore | sont | combinés à 8 | d'oxygène | dans le premier. |
| 35.5 | — | — | $3 \times 8$ | — | second. |
| 35.5 | — | — | $4 \times 8$ | — | troisième. |
| 35.5 | — | — | $5 \times 8$ | — | quatrième. |
| 35.5 | — | — | $7 \times 8$ | — | cinquième. |

Ainsi les poids de chlore et d'oxygène qui s'unissent entre eux, sont encore dans le rapport de 35.5 à 8 ou à l'un de ses multiples par les nombres très-simples 3, 4, 5, 7.

3°. Le chlore fournit deux chlorures de phosphore.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Le premier renferme pour | 31 | de phosphore | $3 \times 35.5$ | de chlore, |
| Le second | — | 31 | — | $5 \times 35.5$ | — |

L'oxygène fournit avec le phosphore trois combinaisons,

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| La première est formée de | 31 | de phosphore et de | 8 | d'oxygène. |
| La seconde | — | 31 | — | $3 \times 8$ | — |
| La troisième | — | 31 | — | $5 \times 8$ | — |

Par conséquent, la quantité de phosphore qui s'unit à

$$\left.\begin{matrix} 3 \times 35.5 \\ 5 \times 35.5 \end{matrix}\right\} \text{ de chlore,}$$

se combine également à

$$\left.\begin{matrix} 8 \\ 3 \times 8 \\ 5 \times 8 \end{matrix}\right\} \text{ d'oxygène.}$$

Les combinaisons de tous les autres corps avec le chlore et avec l'oxygène offriraient des résultats analogues, de sorte que les quantités d'oxygène et de chlore qui se combinent entre elles ou qui s'unissent à des mêmes poids de tous les corps, sont entre elles comme 8 et 35.5, ou comme leurs multiples par les nombres les plus simples.

Dès lors, en disant que 8 d'oxygène et 35.5 de chlore ou leurs

multiples par des nombres très-simples, sont les *nombres proportionnels* de l'oxygène et du chlore, on ne fait qu'exprimer le résultat de l'expérience.

L'examen des combinaisons de tous les corps conduirait à des résultats analogues : en conséquence, la loi des nombres proportionnels présente une certitude comparable à celle qu'offrent les lois les plus rigoureuses de la nature, celles auxquelles obéissent les phénomènes astronomiques, par exemple.

**74. Unités adoptées pour représenter les nombres proportionnels.** — Comme l'expérience ne fournit que des rapports, il a fallu choisir une unité conventionnelle.

Cette unité a été d'abord 100 d'oxygène, que beaucoup de chimistes admettent encore. Elle présente un inconvénient : les nombres proportionnels des métaux, tels que l'argent, le plomb, le mercure, sont si élevés, que cela complique ou du moins allonge les calculs qu'on fait journellement, au moyen de ces nombres, dans les laboratoires et les fabriques.

On y a remédié dans ces derniers temps, en prenant l'hydrogène pour unité. Dans ce système, les nombres proportionnels sont douze fois et demi moins forts que dans le précédent, parce que 12,50 est le nombre proportionnel de l'hydrogène par rapport à 100 d'oxygène; mais il ne faut pas oublier que si les nombres sont changés, le rapport entre ces nombres subsiste identiquement le même. Ainsi pour l'oxygène et l'hydrogène le rapport de $\frac{100}{12,5}$ est égal au rapport de $\frac{8}{1}$. L'exactitude n'en est pas diminuée, car les moyens analytiques dont nous disposons ne permettent pas de répondre de la troisième décimale. Heureux, quand nous pouvons garantir la seconde et même la première !

Pour passer d'un nombre proportionnel rapporté à 100 d'oxygène, à ce nombre proportionnel rapporté à 1 d'hydrogène, il faut le diviser par l'équivalent de l'hydrogène rapporté à 100 d'oxygène, c'est-à-dire par 12,5.

Inversement, pour passer des nombres rapportés à 1 d'hydrogène aux nombres rapportés à 100 d'oxygène, il faut les multiplier par 12,5.

Les nombres proportionnels des métalloïdes, rapportés à 1 d'hydrogène, sont :

| | | | |
|---|---|---|---|
| H | = 1 | I | = 127,00 |
| O | = 8,00 | Az | = 14,00 |
| S | = 16,00 | Ph | = 31,00 |
| Se | = 39,75 | As | = 75,00 |
| Te | = 64,50 | Sb | = 122,00 |
| Fl | = 19,00 | C | = 6,00 |
| Cl | = 35,50 | Bo | = 10,89 |
| Br | = 80,00 | Si | = 21,00, |

leurs multiples ou encore leurs sous-multiples par les nombres entiers les plus simples.

Les nombres précédents s'appellent aussi les équivalents de ces corps. On confond souvent les mots : *nombre proportionnel* et *équivalent*. Nous allons montrer que l'équivalent est un des nombres proportionnels, et que ce choix présente une difficulté si grande, que, pour certains corps, les chimistes sont encore partagés d'opinion sur leur équivalent.

## * 5° LOI DES ÉQUIVALENTS[1].

### MÉTALLOÏDES.

75. Comparons l'oxygène et le soufre.

Chacun d'eux se combine à l'hydrogène en deux proportions :

1 d'H. s'unit à 8 d'O. pour former le protoxyde HO
1 — 2×8 — bioxyde $HO^2$
1 d'H. s'unit à 16 de S. pour former le protosulfure HS
1 — 2×16 — bisulfure $HS^2$

[1] On s'étonnera peut-être que nous ayons placé, dès le début, cette discussion sur les équivalents. Nous rappellerons que les élèves de mathématiques spéciales ont étudié pendant plusieurs années les métalloïdes et les métaux, et qu'ils possèdent même des notions de chimie organique. Comme, dans ces leçons, la composition et l'équivalent de chaque corps sont l'objet d'une étude spéciale, il faut que l'élève sache ce qu'il doit entendre par équivalent d'un acide, d'une base, d'un corps simple. Si quelques points lui paraissent obscurs, il relira cette leçon avec plus de fruit à la fin du cours. Les élèves qui étudient la chimie pour la première fois et ceux qui ne se destinent pas à l'École polytechnique, passeront tout ce qui regarde les équivalents, sauf les nos 75, 76, 87, 88, 89, 90, 91, 96 et 97.

Il existe une très-grande *analogie*, au point de vue chimique, entre l'oxygène et le soufre libre, entre l'eau et l'acide sulfhydrique, entre le bioxyde et le bisulfure d'hydrogène et généralement entre tous les composés oxygénés et sulfurés. Plusieurs d'entre eux sont isomorphes.

Comme il faut employer 16 de soufre pour faire, avec 1 d'hydrogène, avec 6 de carbone, avec 39 de potassium, avec 33 de zinc, avec 108 d'argent, avec 100 de mercure, etc. des sulfures analogues aux oxydes que les mêmes poids de ces corps donnent avec 8 d'oxygène, on est en droit de conclure que 16 de soufre sont *équivalents* à 8 d'oxygène, et de dire que 8 d'oxygène et 16 de soufre sont *les équivalents* de ces corps.

Le raisonnement précédent s'applique d'une façon aussi exacte : 1° à 39.75 de sélénium, comparés à 8 d'oxygène, et à 16 de soufre ; 2° à 64.5 de tellure, comparés à 8 d'oxygène, à 16 de soufre et à 39.75 de sélénium, parce que les sulfures, les séléniures et les tellurures sont des composés analogues : aussi tous les chimistes ils sont d'accord pour admettre que

| | |
|---|---|
| 8 | d'oxygène, |
| 16 | de soufre, |
| 39.75 | de sélénium, |
| 64.50 | de tellure, |

sont les équivalents de ces corps.

76. Les chimistes sont tout aussi unanimes à reconnaître que les poids 35.5 de chlore, 80 de brôme, 127 d'iode sont équivalents entre eux, parce que 80 de brôme, 127 d'iode se remplacent ou remplacent 35.5 de chlore pour former des combinaisons douées des mêmes propriétés.

En effet, les chlorures, les bromures, les iodures d'une part ; les chlorates, les bromates, les iodates d'autre part, sont isomorphes. L'analogie entre les composés chlorés, bromés et iodés de la chimie organique est si étroite, que souvent on se dispense d'étudier le bromure et l'iodure, quand on a isolé le chlorure, et qu'on peut même prédire leur point d'ébullition et l'ensemble de leurs propriétés.

Il résulte de l'examen de ces deux séries de substances : que

*les équivalents de ces corps sont les quantités respectives de chacun d'eux, qui se remplacent pour former des combinaisons analogues.*

On entend par corps chimiquement analogues ceux qui présentent entre eux des relations manifestes. Plus il existe de relations et plus l'analogie est étroite. Une des relations principales est l'isomorphisme. D'autres relations sont la formation de composés parallèles, l'identité dans le mode de préparation, la similitude des réactions, etc.

77. Une seconde question se présente naturellement à l'esprit :

Les poids

$$8\,O \;-\; 16\,S \;-\; 39.75\,Se \;-\; 64.50\,Te,$$

équivalents entre eux, sont-ils équivalents aux poids

$$35.5\,Cl \;-\; 80\,Br \;-\; 127\,I,$$

qui sont également équivalents, les uns par rapport aux autres?

Si l'on fait passer un courant de chlore sur de l'eau, l'oxygène en est chassé par le chlore, et 35.5 de chlore prennent la place de 8 d'oxygène vis-à-vis de 1 d'hydrogène. C'est ce qu'on exprime par l'égalité :

$$\begin{array}{rl} Cl \;+\; H\,O = H\,Cl & +\,O \\ 35.5 \;+\; 1+8 = 1+35{,}5 & +\;8 \end{array}$$

De même, si l'on traite le chlorure de phosphore par l'eau, elle est décomposée, et $3\times35.5$ de chlore prennent la place de $3\times8$ d'oxygène vis-à-vis de $3\times1$ d'hydrogène, tandis que $3\times8$ d'oxygène prennent vis-à-vis de 31 de phosphore la place qu'occupaient $3\times35.5$ de chlore.

Ceci s'exprime par l'égalité :

$$\begin{array}{rl} Ph\,Cl^3 \;+\; 3\,H\,O = Ph\,O^3 & +\;3\,H\,Cl \\ 31+3(35{,}5)+\;3(1+8) = 31+3\times8 & +\;3\;(1+35{,}5) \end{array}$$

Il y a donc une certaine équivalence, mais elle n'est pas complète; car si le chlore et l'oxygène ont la propriété de se substituer l'un à l'autre, vis-à-vis de l'hydrogène et du phosphore, il n'en est pas moins vrai que l'eau et l'acide chlorhydrique d'une part, que l'acide phosphoreux et le protochlo-

rure de phosphore d'autre part, ne sont pas des composés doués des mêmes propriétés chimiques.

Cependant, comme ces corps se remplacent les uns les autres, on admet que :

| | |
|---|---|
| 8 | O |
| 16 | S |
| 39.75 | Se |
| 64.50 | Te |
| 35.5 | Cl |
| 80 | Br |
| 127 | I |

sont équivalents entre eux.

## MÉTAUX.

78. La même idée de substitution, appliquée aux composés de l'hydrogène et des métaux, conduit à la détermination d'un certain poids de ces corps qu'on appelle leur équivalent.

Si l'on jette un fragment de potassium, de sodium, de lithium dans l'eau, elle est immédiatement décomposée; l'hydrogène est chassé et le métal alcalin prend sa place vis-à-vis de l'oxygène :

$$\begin{aligned} K + H\,O &= K\;\;O + H \\ 39 + 1{+}8 &= 39{+}8 + I \end{aligned}$$

Comme l'expérience montre que 39 de potassium, 23 de sodium, 7 de lithium déplacent 1 d'hydrogène de sa combinaison avec 8 d'oxygène, on dit que :

| | |
|---|---|
| 39 | K |
| 23 | Na |
| 7 | Li |

sont équivalents entre eux et avec 1 d'hydrogène.

Le zinc décompose l'eau en présence des acides, de l'acide sulfurique, par exemple; l'hydrogène est chassé et le zinc prend sa place vis-à-vis de l'oxygène; on a :

$$\begin{aligned} Zn + SO^3,\;\; H\,O &= Zn\;\;O,\;\;SO^3 + H \\ 32{,}75 + 40 + 1{+}8 &= 32.75{+}8 + 40 + I \end{aligned}$$

32.75 de zinc se substituant à 1 d'hydrogène vis-à-vis de

8 d'oxygène, sont équivalents à 1 d'hydrogène et par suite à 39 de potassium, à 23 de sodium, à 7 de lithium.

Les métaux ont la propriété de se précipiter les uns les autres de leurs solutions salines. Ces déplacements ont lieu suivant des rapports invariables et peuvent servir dès lors à fixer les équivalents.

Une lame de zinc, placée dans la solution d'un sel de cuivre, le précipite. Comme l'équivalent du zinc 32.75 déplace 31.75 de cuivre et s'empare exactement des 8 d'oxygène, on dit que 31.75 de cuivre est l'équivalent de ce métal :

$$\begin{array}{rcl} Zn + Cu\ O, SO^3 & = & Cu + Zn\ O, \quad SO^3 \\ 32.75 + 31.75+8+40 & = & 31.75 + 32.75+8 + 40. \end{array}$$

Le cuivre, à son tour, précipite l'argent de ses dissolutions et prend sa place vis-à-vis de l'oxygène. 108 est l'équivalent de l'argent, parce que c'est la quantité de ce métal qui se substitue à 31. 75 de cuivre vis-à-vis de 8 d'oxygène :

$$\begin{array}{rcl} Cu + Ag\ O, SO^3 & = & Ag + Cu\ O, SO^3. \\ 31.75 + 108+8+40 & = & 108 + 31,75+8+40. \end{array}$$

79. **Loi de Richter.** — Les poids d'oxydes formés par l'union de 8 d'O avec

| | |
|---|---|
| 1 | H |
| 39 | K |
| 23 | Na |
| 7 | Li |
| 32.75 | Zn |
| 31.75 | Cu |
| 108 | Ag |

s'unissent tous à

40 d'acide sulfurique,
54 d'acide azotique,
75.5 d'acide chlorique,
22 d'acide carbonique, etc.,

pour former des sulfates, des azotates, des chlorates, des carbonates correspondants.

Ces phénomènes, du plus haut intérêt, ont été découverts par J.-B. Richter, chimiste de Berlin, à la fin du siècle dernier, et

leur ensemble constitue ce qu'on appelle la *loi de Richter*.

80. Ces substitutions n'ont pas lieu seulement vis-à-vis de 8 d'oxygène, car l'expérience montre que les poids

| | |
|---|---|
| 1 | H |
| 39 | K |
| 23 | Na |
| 7 | Li |
| 28 | Fe |
| 32.75 | Zn |
| 31.75 | Cu |
| 108 | Ag |

qui se déplacent et se remplacent vis-à-vis de 8 d'oxygène, se substituent également les uns aux autres, par rapport à

| | |
|---|---|
| 16 | S |
| 39.75 | Se |
| 64.50 | Te |
| 35.50 | Cl |
| 80 | Br |
| 127 | I. |

En résumé, les poids des métaux (l'hydrogène se comporte, chimiquement parlant, comme un métal) qui sont équivalents vis-à-vis de 8 d'O, sont équivalents vis-à-vis des poids de métalloïdes qui représentent leurs équivalents, et réciproquement.

La remarque que nous avons faite au sujet de l'équivalent des métalloïdes s'applique à l'équivalent des métaux.

Les poids 39 de potassium, 23 de sodium, 7 de lithium représentent d'une façon rigoureuse les équivalents de ces métaux, parce que ces poids, en s'unissant à 8 d'oxygène, 16 de soufre, etc., forment des composés analogues; il en est de même pour 28 de fer, comparés à 32.75 de zinc; mais si l'on compare entre eux les équivalents du potassium et du zinc, l'équivalence est comparable à celle de l'oxygène et du chlore : on peut dire simplement que 39 K se substituent à32.75 Zn.

81. Ces remplacements des corps les uns par les autres, réalisables quand les fonctions chimiques des corps sont les

mêmes, cessent de s'effectuer quand leurs fonctions sont différentes. Ainsi les métalloïdes ne se substituent pas aux métaux, et certains métalloïdes, le carbone, l'azote, ne prennent pas la place de l'oxygène et du chlore.

L'idée d'équivalents implique donc l'idée de fonctions semblables : par conséquent, l'équivalence est impossible entre les substances de fonctions différentes, et il ne peut y avoir que des séries *partielles* d'équivalents, comprenant les corps dont le rôle chimique est le même.

On relie ces diverses séries les unes aux autres (9) à l'aide de la *neutralité*, ou, à son défaut, à l'aide de certaines considérations chimiques ou physiques, comme nous allons le montrer.

L'oxygène et l'hydrogène ont les fonctions les plus opposées : le premier est le type des métalloïdes, le second est le type des métaux; ils ne se substituent donc pas l'un à l'autre, mais ils se combinent. Quand 1 d'hydrogène (point de départ des équivalents) et 8 d'oxygène s'unissent, leurs activités opposées sont *neutralisées*, car il se forme *l'eau* le type des corps *neutres :* on dit que 8 est l'équivalent de l'oxygène.

Comme l'oxygène donne avec les divers corps soit des bases soit des acides, et que les bases *neutralisent* les acides, on se sert de sels *neutres* pour fixer l'équivalent des acides, des bases et des corps simples.

82. **Loi de Wenzel.** — Les premières recherches sur les équivalents sont dues à Wenzel, chimiste allemand, qui les réunit dans un mémoire intitulé *Théorie des affinités*, publié à Dresde en 1777.

Il étudia un phénomène qui avait déjà frappé les chimistes, à savoir : que deux sels neutres conservent leur neutralité quand ils se décomposent mutuellement, et il prouva, par des analyses d'une grande exactitude, que ce fait était dû à ce que les rapports entre les quantités d'acides qui saturent une quantité déterminée d'une même base, sont les mêmes pour toutes les bases.

Si l'on mêle deux dissolutions neutres de sulfate de potasse

et d'azotate de baryte, il se forme une double décomposition qu'exprime l'égalité suivante :

$$BaO, AzO^5 + KO, SO^3 = BaO, SO^3 + KO, AzO^5.$$

Puisque la liqueur conserve sa neutralité, il faut bien admettre que les poids de baryte et de potasse, qui neutralisent la même quantité d'acide nitrique, neutralisent aussi une même quantité d'acide sulfurique.

En mettant des nombres, on voit que 47 de potasse, qui saturaient 40 d'acide sulfurique, saturent 54 d'acide azotique, qui étaient saturés par 76 de baryte, et que ces 76 de baryte sont eux-mêmes *nécessaires* et *suffisants* pour saturer 40 d'acide sulfurique.

D'autre part, 47 de potasse et 76 de baryte neutralisent les mêmes quantités, 75.5 d'acide chlorique, 91.5 d'acide perchlorique, 71 d'acide métaphosphorique.

Pareillement,

31 de soude,
28 de chaux,
116 d'oxyde d'argent,

qui neutralisent 40 d'acide sulfurique, neutralisent aussi

54 d'acide azotique,
75.5 d'acide chlorique,
91.5 d'acide perchlorique,
71 d'acide métaphosphorique,

et dès lors,

40 d'acide sulfurique,
54 d'acide azotique,
75.5 d'acide chlorique,
91.5 d'acide perchlorique,
71 d'acide métaphosphorique,

s'équivalent vis-à-vis de

47 de potasse,
31 de soude,
76 de baryte,
28 de chaux,
116 d'oxyde d'argent,

et réciproquement.

C'est pourquoi l'on dit que ces poids d'acide, que ces poids de base sont leurs *équivalents*.

Si tous les acides avaient la propriété de donner des sels neutres avec une base quelconque, rien ne serait plus facile que la détermination de l'équivalent d'un acide ou d'une base. Mais il n'y a que les acides forts qui soient susceptibles de donner des sels neutres, et il faut en outre que cet acide soit mis en rapport avec une base énergique. Par suite, la règle de Wenzel est limitée à un fort petit nombre de cas.

Berzélius l'a étendue à tous les sels.

83. **Loi de Berzélius.** — Richter avait déduit de ses expériences (79) : qu'il existe, dans toute classe de sels, un rapport constant entre le poids de l'acide et le poids de l'oxygène contenu dans la base.

Exemple : dans les sulfates, 40 d'acide sulfurique saturent

| | |
|---|---|
| 47 de potasse contenant | 39 K + 8 O |
| 31 de soude — | 23 Na + 8 O |
| 116 d'oxyde d'argent — | 108 Ag + 8 O. |

Mais ces 40 d'acide sulfurique contiennent 16 de soufre et $3 \times 8$ d'oxygène, donc il y a dans les sulfates neutres trois fois plus d'oxygène à l'acide qu'à la base.

Berzélius analysa les sulfates insolubles ou ceux qui, en raison de la faible basicité de leur oxyde, ne neutralisent qu'imparfaitement l'acide sulfurique, et il donna le nom de sulfates neutres à tous les sulfates dans lesquels le rapport de l'oxygène de l'acide à l'oxygène de la base est de 3 : 1, quelle que soit d'ailleurs leur action sur le tournesol.

Il fit de même pour toutes les classes de sels, et comme 47 de potasse, 31 de soude, etc., forment des sels neutres avec

| | | | |
|---|---|---|---|
| 54 d'acide azotique | contenant 14 d'azote | et 5 | 8 oxygène |
| 75.5 — chlorique | — 35.5 de chlore | et $5 \times 8$ | — |
| 91.5 — perchlorique | — 35.5 de chlore | et $7 \times 8$ | —, |

il donna le nom d'azotates et de chlorates neutres à ceux de ces sels dans lesquels il existe 5 fois plus d'oxygène à l'acide qu'à la base, et celui de perchlorates neutres à ceux dans

lesquels le rapport de l'oxygene de l'acide à l'oxygène de la base est de 7 : 1.

84. Cette manière de voir, très-rationnelle, est admise aujourd'hui, et c'est ce rapport constant pour chaque classe de sels qui sert au chimiste à fixer le sel neutre. On nomme cette neutralité la neutralité chimique, pour la distinguer de la neutralité par rapport aux réactifs colorés ; et quand on n'ajoute pas après les mots : *sels neutres*, les mots : *aux réactifs colorés*, on entend parler de la neutralité chimique.

85. Si l'acide est faible, comme l'acide carbonique ou l'acide sulfureux, il ne forme pas de sels neutres avec les alcalis, et comme d'ailleurs les carbonates et les sulfites fournis par les bases faibles sont insolubles, on n'a aucun sel qui puisse servir de point de départ pour la détermination de la formule générale des carbonates ou des sulfites neutres. Dans ces cas, on a l'habitude de prendre pour sels neutres ceux dont le type est le plus commun. Ainsi, l'on admet que les carbonates et les sulfites neutres ont pour formule générale :

$$MO.\ CO^2$$
$$MO.\ SO^2$$

parce que cette composition est celle du plus grand nombre des carbonates et des sulfites.

86. Le rapport de l'oxygène de l'acide à l'oxygène de la base est de :

5 : 1 dans les azotates neutres
3 : 1 dans les azotites —
3 : 1 dans les sulfates —
2 : 1 dans les sulfites —
5 : 1 dans les chlorates —
7 : 1 dans les perchlorates —
2 : 1 dans les carbonates, —
5 : 1 dans les métaphosphates —
5 : 2 dans les pyrophosphates —
5 : 3 dans les phosphates ordinaires, — [1].

[1] Lorsque les élèves étudieront plus tard les métaux et les sels, on leur décrira les procédés employés par Berzélius et les autres chimistes pour fixer ce rapport entre l'oxygène de l'acide et l'oxygène de la base. Nous ne pou-

87. **Équivalent de l'oxygène.** — 8 est l'équivalent de l'oxygène, parce que c'est la quantité qui se substitue à 35,5 de chlore, poids de chlore qui se substitue à 1 d'hydrogène,

Ou simplement, parce que c'est la quantité d'oxygène qui s'unit à 1 d'hydrogène pour former le protoxyde d'hydrogène.

88. **Équivalent des bases.** — 1° *Protoxyde, sous-oxyde.* L'équivalent de ces bases est la quantité qui contient 8 d'oxygène.

Exemples :

47 de potasse KO renfermant 39 K + 8 O est son équivalent.

Il en est de même pour

31 de soude NaO = 23 Na + 8 O
76 de baryte BaO = 68 Ba + 8 O
108 de protoxyde de mercure HgO = 100 Hg + 8 O
208 de sous-oxyde de mercure $Hg^2O$ = 200 $Hg^2$ + 8 O

2° *Sesquioxydes.* Dans l'origine, on suivait la règle que nous venons d'énoncer. L'équivalent d'un sesquioxyde était la quantité de cette base qui contient 8 d'oxygène.

Ainsi l'équivalent de l'alumine était 17,18, formé de :

$$\left.\begin{array}{l} Al\frac{2}{3} = 9.18 \\ \text{et } O = 8.00 \end{array}\right\} \ 17.18.$$

Dans ce cas, la formule de cette base est $Al\frac{2}{3}O$, et la formule de ses sels, du sulfate d'alumine par exemple, est $Al\frac{2}{3}O,SO^3$.

Pour éviter les fractions, on est convenu de tripler cette formule, ce qui a conduit à tripler l'équivalent.

$$\begin{array}{rrrr} Al^2 & = 2 \times & 13.75 & = 27,50 \\ O^3 & = 3 \times & 8 & = 24,00 \\ \hline Al^2O^3 & = & & 51,50 \end{array}$$

Tels sont la formule et l'équivalent de cette base.

Il est bien entendu qu'on donne alors au sulfate d'alumine la formule $Al^2O^3, 3SO^3$.

Le rapport n'est pas changé, il est vrai; néanmoins, l'équivalent de la base $Al^2O^3$ et de tous les sesquioxydes n'est pas

vons évidemment le donner ici. On en trouvera cependant des exemples à l'analyse de l'acide azotique, de l'acide sulfurique, de l'acide chlorique.

ramené à la même unité que l'équivalent des protoxydes et des sous-oxydes.

89. **Équivalent des acides.** — L'équivalent d'un acide est la quantité qui sature 47 de potasse, 31 de soude, c'est-à-dire la quantité qui sature l'équivalent d'un protoxyde.

L'étude des acides sulfureux, sulfurique et surtout phosphorique montrera qu'il faut distinguer des acides monobasiques et des acides polybasiques.

La règle que nous venons d'énoncer s'applique aux acides monobasiques (acides azotique, chlorique, perchlorique, etc.).

On s'en départit, en général, pour les acides polybasiques, mais cette déviation n'est pas encore admise, dans l'enseignement, pour tous les acides polybasiques, pour les acides sulfureux, sulfurique, carbonique. Voici quelle est la règle :

Si l'acide est bibasique, son équivalent est la quantité qui sature $2 \times 47$ de potasse.

Ex. *l'acide pyrophosphorique* : sa formule devrait être $Ph\,\frac{1}{2}\,O\,\frac{5}{2}$, parce que 47 de potasse sont saturés par une quantité de cet acide contenant un demi-équivalent de phosphore et $\frac{5}{2}$ équivalents d'oxygène. On lui donne pour formule $Ph\,O^5$ et son équivalent est égal à (31+40) ou à 71.

Si l'acide est tribasique, son équivalent est la quantité qui sature $3 \times 47$ de potasse. : Ex. *l'acide phosphorique ordinaire* $Ph\,O^5\,3\,H\,O$.

(Voir les paragraphes (312) (451) (455).

90. **Équivalent des sels.** — L'équivalent d'un sel est la somme des équivalents de l'acide et de la base de ce sel.

91. **Équivalent des métaux.** — L'équivalent d'un métal est la quantité de ce métal qui remplace 39 de potassium, 23 de sodium, 20 de calcium, 32,75 de zinc, vis-à-vis de 8 d'oxygène, pour former une base comparable à la potasse $K\,O$, à la chaux $Ca\,O$, à l'oxyde de zinc $Zn\,O$, etc.

Toute la difficulté consiste à déterminer quel est, parmi les divers oxydes d'un métal, celui qu'il convient de considérer comme ayant pour formule $M\,O$.

On y arrive à l'aide de l'*isomorphisme* et de la *loi de Dulong et Petit* sur les chaleurs spécifiques.

Nous en avons donné un premier exemple (51 bis). En voici d'autres :

92. **Équivalent du fer.** — 1° *Isomorphisme.* Ce métal fournit deux oxydes basiques :

Le premier renferme 28 de fer pour 8 d'oxygène.
Le second renferme 18,66 de fer pour 8 d'oxygène.

L'équivalent du fer sera 28, parce que les sels formés par la première base étant isomorphes avec les sels de chaux Ca O, d'oxyde de zinc Zn O, doivent posséder une formule analogue, Fe O.

La formule du second oxyde sera $Fe\,\frac{2}{3}\,O$ parce que 18,66 $= \frac{2}{3}$ de 28. Pour éviter les fractions, on multiplie cette formule par 3; elle devient alors $Fe^2O^3$; mais il ne faut pas oublier ce que nous venons de dire au sujet de l'alumine : il n'y a pas deux équivalents de fer dans cet oxyde et un seul dans le premier; l'équivalent vrai du sesquioxyde est 18,66+8 ou 26,66, parce que c'est la quantité de cet oxyde qui remplace 47 de potasse, 31 de soude vis-à-vis de 54 d'acide azotique, 40 d'acide sulfurique, etc. (88. 2°).

93. **Équivalent du mercure.** — 2° *Loi des chaleurs spécifiques.* Ce métal fournit deux oxydes basiques :

L'un renferme 100 de mercure et 8 d'oxygène.
L'autre renferme 200 de mercure et 8 d'oxygène.

Ces deux oxydes forment des sels. Leurs sels ne sont isomorphes avec aucuns sels des autres métaux; on n'a donc pas de raison pour donner la formule Hg O à l'un plutôt qu'à l'autre.

On fait intervenir alors la loi de Dulong et Petit sur les chaleurs spécifiques.

On nomme *chaleur spécifique*, ou *capacité calorifique* d'un corps, la quantité de chaleur qu'il faut donner à l'unité de poids de ce corps, pour élever sa température d'un degré. On adopte pour unité la quantité de chaleur que l'unité de poids d'eau prend dans les mêmes circonstances.

Si l'on multiplie la chaleur spécifique du plomb, du zinc, du fer et de beaucoup d'autres métaux par leurs équivalents,

déterminés par les considérations chimiques pures, on obtient un produit voisin de 3.2.

En effet on a :

| | Chaleur spécifique. | | Équivalent. | | Produit. |
|---|---|---|---|---|---|
| Plomb. . . . . | 0,0314 | × | 103.75 | = | 3.25 |
| Zinc. . . . . | 0,0950 | × | 32.75 | = | 3.12 |
| Fer. . . . . | 0,1138 | × | 28.00 | = | 3.18 |

Comme la chaleur spécifique du mercure est 0,333, et que

$$0.333 \times 100 = 3.33$$
$$0.333 \times 200 = 6.66$$

on admet que l'équivalent de mercure est 100, et non pas 200.

Les méthodes employées pour la détermination des chaleurs spécifiques donnent des nombres qui ne sont pas rigoureux. Aussi la loi précédente est-elle impuissante à fixer l'équivalent lui-même ; on peut seulement en tirer parti, comme nous l'avons fait dans le cas du mercure, lorsqu'on a un choix à faire entre divers multiples.

M. Regnault a montré qu'elle s'appliquait aux combinaisons des corps. Le produit de la chaleur spécifique par l'équivalent est constant, lorsqu'on compare des composés analogues ; il varie d'une série de composés à l'autre.

94. La loi de Dulong et Petit conduit à dédoubler les équivalents du potassium, du sodium, du lithium et de l'argent. Exemple :

| | Chaleur spécifique. | | Équivalent. | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Potassium. . . . | 0.1696 | × | 39 | = | 6.614 |
| Argent. . . . . | 0.570 | × | 108 | = | 6.156 |

On voit que ces produits sont sensiblement égaux au double des produits précédents.

95. La loi de l'isomorphisme conduit, comme la loi des chaleurs spécifiques, à dédoubler l'équivalent de ces métaux. En effet :

Le sulfure de cuivre $Cu^2S$ et le sulfure d'argent AgS cristallisent sous les mêmes formes et se rencontrent associés en proportions variables dans des minéraux présentant la même

forme cristalline. Ils sont donc isomorphes : dès lors, ils doivent avoir la même constitution et être représentés par la même formule. Choisira-t-on :

$$Cu^2S \text{ et } Ag^2S ?$$
$$\text{ou} \quad Cu\,S \text{ et } Ag\,S ?$$

Il convient d'adopter la première notation, parce que les chaleurs spécifiques de ces deux composés sont entre elles à peu près en raison inverse des équivalents, si on admet la formule $Ag^2S$. L'isomorphisme des sels de l'oxyde Cu O avec les sels de l'oxyde Fe O conduirait à la même conclusion.

Si $Ag^2S$ est la formule du sulfure d'argent, l'oxyde correspondant devient $Ag^2O$ au lieu d'Ag O.

D'autre part, le sulfate d'argent est isomorphe avec le sulfate de soude anhydre, et les sels de potasse et de lithine sont isomorphes avec les sels correspondants de soude. Donc il faut attribuer à la potasse, à la soude et à la lithine les formules $K^2O$, $Na^2O$, $Li^2O$.

Ces formules sont vérifiées par les considérations suivantes :

Les chaleurs spécifiques du chlorure de cuivre $Cu^2Cl$, du chlorure de mercure $Hg^2Cl$, du chlorure d'argent et des chlorures de potassium, de sodium et de lithium, sont entre elles en raison inverse de l'équivalent de ces composés.

On ne trouve aucun cas d'isomorphisme entre les oxydes alcalins et les protoxydes proprement dits Fe O, Zn O, etc.; ce qui s'explique, si l'on admet que la formule des alcalis est $M^2O$, et ce qui ne se comprend guère, si la formule de tous ces composés est représentée par M O.

En conséquence, l'isomorphisme et la loi des chaleurs spécifiques conduisent à dédoubler les équivalents de l'argent, du potassium, du sodium et du lithium.

96. **Équivalent des métalloïdes.** — L'équivalent d'un métalloïde est la quantité de ce corps qui remplace 8 d'oxygène ou 35.5 de chlore etc., vis-à-vis de 1 d'hydrogène, de 39 de potassium, de 20 de calcium, etc.

Nous avons fait remarquer que ces substitutions étaient possibles et faciles pour l'oxygène, le soufre, le sélénium, le

tellure, le chlore, le brome, l'iode, le fluor et même l'hydrogène, mais qu'elles étaient impossibles pour l'azote, le phosphore, l'arsenic, l'antimoine, le carbone, le bore et le silicium.

97. Dans ces cas, on prend pour équivalent du corps la quantité qui permet de représenter, de la façon la plus simple, ses réactions et la constitution de ses composés.

*Exemples.* 14 est l'équivalent de l'azote, 1° parce que c'est 14 d'azote qui s'unit à 8 d'oxygène pour former le premier degré d'oxydation de ce corps; 2° parce que c'est 14 d'azote qui entre dans l'équivalent 54 de l'acide azotique; 3° parce que c'est 14 d'azote qui entre dans l'équivalent 38 de l'acide azoteux; 4° parce qu'en admettant ce nombre, la composition des cinq oxydes de l'azote est représentée par la série de formules la plus simple possible, $AzO$, $AzO^2$, $AzO^3$, $AzO^4$, $AzO^5$; 5° parce que c'est 14 d'azote qui entre dans l'équivalent de la base ammoniaque.

Une fois l'équivalent de l'azote fixé, on en déduit nécessairement que 31 de phosphore, 75 d'arsenic, sont les équivalents de ces corps, parce qu'ils présentent avec l'azote des analogies incontestables.

L'équivalent du carbone a été fixé à 6, d'après les mêmes motifs que l'équivalent de l'azote. 1° C'est la quantité de carbone qui s'unit à 8 d'oxygène pour former la combinaison la moins oxygénée; 2° c'est la quantité de carbone qui entre dans l'équivalent 22 de l'acide carbonique, etc.

98. Dans le cas du bore et du silicium, ce mode de détermination est lui-même impuissant pour la fixation de l'équivalent, parce que ces corps ne donnent naissance, avec l'oxygène, qu'à un seul composé, l'acide borique, l'acide silicique, et que les chimistes ne sont pas d'accord sur le borate, le silicate qu'il convient de considérer comme sel neutre et par suite sur l'équivalent de l'acide lui-même :

Pour les uns, l'équivalent du bore est 10. 9; pour les autres, il est de 21. $8 = 10$, $9 \times 2$. L'indécision est encore plus grande pour le silicium; certains chimistes adoptent le nombre 7; d'autres préfèrent $14 = 2 \times 7$; il en est enfin qui ad-

mettent le nombre $21 = 3 \times 7$. Ces différences n'ont pas de gravité dans la pratique, car elles ne laissent d'incertitude qu'entre deux ou trois nombres, et ces nombres sont les multiples les plus simples les uns des autres.

99. On peut dire pratiquement : que l'équivalent d'un métalloïde est la quantité qui est unie à l'oxygène, dans l'équivalent des acides qu'ils fournissent.

Exemple :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| 35.5 | est la quantité | de chlore qui entre dans les acides | du | chlore. |
| 80 | — | de brome | — | du brome. |
| 127 | — | d'iode | — | de l'iode. |
| 14 | — | d'azote | — | de l'azote. |
| 31 | — | de phosphore | — | du phosphore. |
| 6 | — | de carbone | — | du carbone. |
| 16 | — | de soufre dans l'acide sulfureux et dans l'acide sulfurique. | | |

Il y a cependant des exceptions à cette règle : l'acide hyposulfureux et trois autres acides de soufre contiennent plusieurs équivalents de soufre.

100. La loi de Dulong et Petit, sur les chaleurs spécifiques, appliquée aux métalloïdes, indique qu'il faudrait dédoubler les équivalents de l'hydrogène, du chlore, du brôme, de l'iode, de l'azote, du phosphore et de l'arsenic, pour les rendre comparables aux équivalents de l'oxygène, du soufre, du sélénium et du tellure.

(Voir théorie des poids atomiques, à la fin de ce volume.)

101. **Résumé des nombres proportionnels et des équivalents.** — Les corps, simples ou composés, réagissent les uns sur les autres, proportionnellement à certains poids ou à leurs multiples simples.

Ces poids, invariables pour chaque corps, variables d'un corps à l'autre, sont les *nombres proportionnels*.

Parmi les multiples représentant les nombres proportionnels d'un corps, les chimistes en choisissent un spécial, qu'ils nomment *son équivalent*.

Les équivalents sont, rigoureusement parlant, les poids

respectifs des divers corps, qui se déplacent et se remplacent pour faire des combinaisons analogues.

En conséquence, il n'y a d'équivalents possibles qu'entre les corps analogues; pour les corps sans analogie tranchée, l'équivalent est un nombre choisi plus ou moins arbitrairement parmi les nombres proportionnels. C'est celui des nombres proportionnels qui permet de représenter, de la façon la plus simple, les réactions du corps et la constitution de ses composés.

102. **Détermination pratique de l'équivalent.** — On commence par combiner le corps avec un autre, dont l'équivalent est connu, avec l'oxygène le plus souvent, et on détermine le rapport de poids existant entre les deux éléments de la combinaison.

On obtient ainsi l'équivalent, ou l'un de ses multiples ou sous-multiples, c'est-à-dire la série des nombres proportionnels.

Pour fixer l'équivalent spécial, on unit le composé binaire avec un autre composé binaire d'équivalent connu : avec un acide s'il est basique, avec une base s'il est acide.

On détermine, dans le premier cas, la quantité de la base nécessaire pour saturer un équivalent d'acide sulfurique, nitrique etc.; dans le second cas, la quantité de l'acide nécessaire pour saturer un équivalent de base, potasse, soude, chaux etc.; ce qui donne l'équivalent du composé binaire. En général, l'équivalent du corps simple est la quantité de ce corps contenue dans l'équivalent du composé binaire.

## 6° LOIS DES VOLUMES.

103. Les corps se combinent suivant des rapports de poids invariables, mais ces rapports ne présentent aucune simplicité. Ainsi 8 d'oxygène s'unissent à 35.5 de chlore, à 31.75 de cuivre, à 32.75 de zinc, etc.

Si, au lieu de peser les quantités des corps qui s'unissent, on les mesure, on arrive à une invariabilité non moins grande, et, en outre, à une extrême simplicité que Gay-Lussac a fait ressortir, en 1808, par l'énoncé des deux lois suivantes :

1re Loi. *Les gaz se combinent suivant des rapports de volumes très-simples.*

2e Loi. *Le volume gazeux du composé obtenu est dans un rapport très-simple avec la somme des volumes des composants.*

*Exemples :*

1 volume d'oxygène s'unit à 2 volumes d'hydrogène, pour former 2 volumes de vapeur d'eau.

2 volumes de chlore s'unissent à 2 volumes d'hydrogène, pour former 4 volumes de gaz chlorhydrique.

2 volumes d'azote s'unissent à 6 volumes d'hydrogène, pour former 4 volumes de gaz ammoniac.

On peut ajouter ceci :

En général, quand (1er exemple) un volume d'un gaz s'unit à deux volumes d'un autre, il y a condensation d'un tiers dans le composé.

Ainsi, le protoxyde d'azote, l'acide hypoazotique, l'acide sulfureux, l'acide hypochloreux, l'acide hypochlorique, etc. sont constitués comme l'eau.

En général, quand deux gaz (2e exemple) s'unissent volume à volume, il n'y a pas de condensation dans le composé.

Ainsi, le bioxyde d'azote, l'acide bromhydrique, l'acide iodhydrique, etc. sont constitués comme l'acide chlorhydrique.

Ces deux relations sont très-remarquables, mais elles ne constituent pas des lois; le gaz ammoniac (3e exemple), le cyanogène, le protocarbure et le bicarbure d'hydrogène, etc., présentent un rapport, *toujours très-simple*, mais différent.

## * ÉQUIVALENTS EN VOLUMES.

104. Puisque, d'une part, l'eau (point de départ des équivalents) (87) est formée d'un équivalent d'oxygène et d'un équivalent d'hydrogène, et que, d'autre part, l'eau renferme un volume d'oxygène et deux volumes d'hydrogène (155), on admet que l'équivalent O correspond à 1 volume, et alors l'équivalent H représente deux volumes (1).

(1) L'unité, à laquelle on rapporte les équivalents en volumes, est donc l'oxygène et non pas l'hydrogène.

Pour la même raison, l'équivalent du chlore représente deux volumes (2e exemple), et l'équivalent de l'azote représente 2 volumes (3e exemple).

En appliquant ce raisonnement à tous les métalloïdes, on verra que

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| 8 | O = 1v | et qué | 1 | H = 2° |
| 16 | S = 1° | | 14 | Az = 2° |
| 39.75 | Se = 1° | | 35.5 | Cl = 2° |
| 64.50 | Te = 1° | | 80 | Br = 2° |
| 31 | Ph = 1° | | 127 | I = 2° |
| 75 | As = 1° | | | |

Le volume équivalent du bore, du silicium et du carbone est inconnu, parce qu'on n'est pas parvenu à réduire ces corps en vapeur.

La densité de l'azote est 14 fois plus forte que celle de l'hydrogène; la densité du chlore est 35 fois 1/2 plus forte que celle de l'hydrogène; en général, la densité d'un corps dont l'équivalent représente deux volumes, est le produit de la densité de l'hydrogène par l'équivalent du corps considéré.

La densité de l'oxygène est 16 fois plus forte que celle de l'hydrogène; la densité du soufre est 32 fois plus forte que l'hydrogène; en général, la densité d'un corps dont l'équivalent représente un volume, est le double du produit de la densité de l'hydrogène par l'équivalent du corps considéré.

105. **Troisième moyen physique pour arriver à la détermination des équivalents pondéraux.** — Nous avons vu que l'isomorphisme (92) et la loi des chaleurs spécifiques (93) servaient à la détermination de l'équivalent. La connaissance du volume de l'équivalent d'un corps (104) et de la densité de sa vapeur permet de fixer également l'équivalent.

1er *exemple, l'azote.*

Son équivalent en volumes est 2. Sa densité est 0,971. On a :

$$\frac{\text{D de H} = 0{,}069}{\text{D de Az} = 0{,}971} = \frac{\text{Eq d'H} = 1}{\text{Eq d'Az} = x}$$

$$x = \frac{0{,}971}{0{,}069} = 14$$

2e *exemple : l'oxygène.*

Son équivalent en volumes est 1. Sa densité est 1. 1056. On a :

$$\frac{2 \times \text{D d'H} = 0{,}069 \times 2}{\text{D d'O} = 1{,}105} = \frac{\text{Eq d'H} = 1}{\text{Eq d'O} = x}$$

$$x = \frac{1,\ 105}{0{,}069 \times 2} = 8$$

En résumé, l'équivalent d'un corps peut toujours être fixé, quand on connaît sa densité et le volume de son équivalent. Si ce volume est égal à 2, l'équivalent est le quotient de la densité du corps par la densité de l'hydrogène. Si ce volume est égal à 1, l'équivalent est le quotient de la densité du corps par le double de la densité de l'hydrogène.

Dans le cas où l'on ne connaît pas le volume de l'équivalent, ce quotient représente un des nombres proportionnels.

106. **Détermination de l'équivalent en volumes.** — Inversement, on peut déterminer l'équivalent en volumes d'un corps, quand on connaît son équivalent en poids et la densité de sa vapeur.

1er *exemple : l'azote.* Son équivalent en poids est 14. Sa densité est 0,971. L'équivalent en volumes de l'hydrogène est égal à 2. On a, d'après la formule, $P = v\,d$

$$\frac{1}{14} = \frac{2 \times 0{,}069}{x \times 0{,}971}$$

$$x = \frac{14 \times 0{,}139}{0{,}971} = 2^{v}.$$

2e *exemple : le soufre.* Son équivalent en poids est 16. Sa densité est 2.20. On a :

$$\frac{1}{16} = \frac{2 \times 0{,}069}{x \times 2{,}2}$$

$$x = \frac{16 \times 0{,}139}{2.2} = 1^{v}.$$

Donc, pour avoir l'équivalent en volumes d'un corps, il faut multiplier son équivalent en poids par le double de la densité de l'hydrogène, et diviser le produit par la densité du corps considéré.

107. **Détermination de l'équivalent pondéral des composés par l'équivalent en volumes.** — Les mêmes remarques s'appliquent aux corps composés (105); leurs équivalents représentent tantôt 2 volumes, tantôt 4 volumes de vapeur :

| | | | |
|---|---|---|---|
| 9 | $HO = 2^v$ | 36,5 | $HCl = 4^v$ |
| 22 | $AzO = 2^v$ | 17 | $AzH^3 = 4^v$ |
| 43 | $ClO = 2^v$ | 34 | $PhH^3 = 4^v$ |
| | etc. | 30 | $AzO^2 = 4^v$. |

Ainsi, la densité de la vapeur d'eau est 9 fois celle de l'hydrogène, tandis que la densité de l'acide chlorhydrique est $\frac{36.5}{2}$ fois celle de l'hydrogène.

En conséquence, quand on connaît la densité de vapeur d'un gaz composé et son équivalent en volumes, on en déduit sans difficulté son équivalent en poids.

1^er^ *exemple, l'eau.*

Son équivalent représente deux volumes. Sa densité est de 0,622. On a :

$$\frac{\text{D de H} = 0{,}069}{\text{D de HO} = 0{,}622} = \frac{\text{Eq de H} = 1}{\text{Eq d'HO} = x}$$

$$x = \frac{0.622}{0.069} = 9$$

2^e^ *exemple, l'acide chlorhydrique.*

Son équivalent représente 4 volumes. Sa densité est 1.254. On a :

$$\frac{\frac{\text{D de H}}{2} = \frac{0.069}{2}}{\text{D de HCl} = 1.255} = \frac{\text{Eq de H} = 1}{\text{Eq de HCl} = x}$$

$$x = \frac{1.254}{0{,}0345} = 36{,}5$$

108. **Détermination de l'équivalent en volume des composés, quand on connaît l'équivalent en poids et la densité de vapeur** (mêmes remarques que pour les corps simples) (106).

*Exemple, l'eau.*

Son équivalent est 9. Sa densité de vapeur est 0.622. On a :

$$x = 2 \quad \frac{9}{1} \times \frac{0{,}069}{0{,}622} = \frac{2 \times 0{,}622}{0{,}622} = 2$$

Il ressort de ces exemples que les équivalents des corps simples représentent tantôt 1 volume, tantôt 2 volumes, et que les équivalents des corps composés représentent, d'ordinaire, tantôt 2 volumes, tantôt 4 volumes.

Il en résulte une confusion permanente, qui disparaît quand on substitue aux équivalents les poids atomiques (dernier paragraphe de ce volume).

Cette nouvelle notation est employée surtout en chimie organique, où l'on n'a souvent d'autre guide, pour le choix des formules, que le volume gazeux des composés. M. Wurtz vient d'en faire ressortir les avantages dans deux leçons professées à la Société chimique de Paris.

## ISOMÉRIE.

109. On appelle substances *isomères* les substances présentant le même équivalent, la même formule, la même densité de vapeur, la même fonction chimique, et différant seulement par certaines propriétés physiques et chimiques que ces corps conservent, en partie au moins, dans quelques-unes de leurs combinaisons.

L'isomérie existe dans les corps simples et dans les corps composés.

1° *Corps simples.*

Le carbone peut exister sous des formes très-diverses. Nous citerons : 1° le diamant, variété cristallisée dans le système cubique, incolore, transparente, dont la densité est de 3.5; 2° le graphite, variété cristallisée dans le système rhomboédrique, noire, opaque, dont la densité est de 2.5; 3° le carbone amorphe, noir, dont la densité est de 1.5 environ.

Des différences chimiques correspondent à ces différences

physiques : en effet, ces variétés résistent d'une façon très-inégale à l'oxygène, au soufre, etc.

Les produits terminaux de l'oxydation, de la sulfuration, sont les mêmes, il est vrai ; mais on obtient des composés intermédiaires de nature variable. Ainsi, le graphite fournit un composé cristallisé dont la formule est $C^{22} H^4 O^{10}$ (Brodie).

Berzélius a donné le nom d'*allotropie* à l'isomérie dans les corps simples.

2° *Corps composés :*

L'isomérie, dans les corps composés, est très-fréquente. Elle se rencontre surtout dans les substances organiques, et elle est très-saillante dans les carbures d'hydrogène, représentés par la formule $C^{20} H^{16}$. Nous citerons, parmi un très-grand nombre de ces carbures, ceux qui sont contenus dans les essences de térébenthine, de citron, d'orange, de basilic, de poivre, de persil, de romarin.

Ils possèdent non-seulement la même composition, $C^{20} H^{16}$, la même densité de vapeur, mais encore les mêmes réactions générales. Ils fournissent deux séries de chlorhydrates, dont les formules sont :

$$C^{20} H^{16}, H Cl$$
$$C^{20} H^{16}, 2 H Cl ;$$

deux séries principales d'hydrates,

$$C^{20} H^{16} H O$$
$$C^{20} H^{16} 4 H O.$$

Ils se distinguent cependant par divers caractères. Tels sont, au point de vue physique : leur densité, leur point d'ébullition, leur indice de réfraction, leur chaleur spécifique et surtout leur pouvoir rotatoire et leur odeur.

Au point de vue chimique, les différences sont tout aussi tranchées. Leurs chlorhydrates ne se forment pas en même abondance, ou dans les mêmes conditions. Telle de ces essences fournit le monochlorhydrate, dans les circonstances où telle autre fournit le dichlorhydrate.

A chacun de ces carbures correspondent des monochlorhy-

drates, doués d'un pouvoir rotatoire de valeur et même de sens différent.

L'équivalent de ces chlorhydrates est lui-même variable, pour quelques-uns d'entre eux au moins.

Les chimistes distinguent, outre l'isomérie proprement dite, la *métamérie* et la *polymérie*.

Les corps métamères et polymères sont, comme les corps isomères, formés par les mêmes éléments unis dans les mêmes rapports.

110. **Métamérie.** — La métamérie n'est au fond qu'un cas particulier de l'isomérie.

On donne le nom de composés *métamères* aux composés *isomères* résultant de l'association de générateurs différents.

*Ex.* : l'éther formique et l'éther méthylacétique ont tous deux la formule $C^6H^6O^4$.

Le premier dérive de l'alcool $C^4H^6O^2$ et de l'acide formique $C^2H^2O^4$, qui se sont combinés en éliminant deux équivalents d'eau :

$$C^6H^6O^4 = C^4H^6O^2 + C^2H^2O^4 - 2HO.$$

L'éther formique est susceptible de regagner de l'eau et alors il régénère l'alcool et l'acide formique.

Le second dérive de l'alcool méthylique $C^2H^4O^2$ et de l'acide acétique $C^4H^4O^4$, qui se sont combinés en éliminant deux équivalents d'eau.

$$C^6H^6O^4 = C^2H^4O^2 + C^4H^4O^4 - 2HO.$$

L'éther méthylacétique est susceptible de regagner de l'eau et alors il régénère l'alcool méthylique et l'acide acétique.

Il s'établit une compensation dans la réaction des deux générateurs. L'un d'eux possède en plus ce que l'autre possède en moins, eu égard aux générateurs correspondants du second isomère.

Le mode de génération de ces deux corps rend compte de l'identité de leur formule et de leur équivalent. Il permet de prévoir les différences d'un certain nombre de leurs caractères,

et notamment ce qui se passera quand on les mettra en présence des agents hydratants.

On ne peut pressentir rien de pareil sur la génération et les réactions des corps isomères proprement dits.

111. **Polymérie.** — Un corps *polymère* est formé par la soudure de plusieurs équivalents d'une substance ; son point d'ébullition est plus élevé que celui de la substance génératrice ; sa densité est plus considérable ; son équivalent est un de ses multiples et sa vapeur est condensée proportionnellement à cet équivalent.

Le cyanogène et ses composés offrent plusieurs exemples de polymérie.

La décomposition du cyanure de mercure donne naissance au gaz cyanogène,

$$C^2\,Az$$

et à un composé polymérique mal étudié, le paracyanogène,

$$n\,(C^2\,Az).$$

L'acide cyanique,

$$C^2\,Az\,O, H\,O,$$

se modifie spontanément dès qu'il est isolé, et fournit l'acide cyanurique,

$$3\,(C^2\,Az\,O, H\,O),$$

dont l'équivalent est triple de celui de l'acide cyanique.

Le chlorure de cyanogène se présente sous trois états isomériques :

$$C^2\,Az\,Cl$$
$$2\,(C^2\,Az\,Cl)$$
$$3\,(C^2\,Az\,Cl)$$

112. **Dimorphisme. Isomérie.** — Il y a une certaine analogie entre le dimorphisme et l'isomérie. Les corps isomères sont, comme les corps dimorphes, formés des mêmes éléments unis dans les mêmes rapports.

Il existe une différence très-saillante entre les corps isomères

et les corps dimorphes. Le dimorphisme n'influe que sur les caractères physiques, tandis que l'isomérie porte à la fois sur les propriétés physiques et chimiques.

Les corps isomères sont caractérisés par leur aptitude à pénétrer dans certaines combinaisons et à en sortir ensuite dans l'état où ils y sont entrés, c'est-à-dire sans reprendre un état identique à celui de leurs isomères.

# OXYGÈNE[1].

Synonymes : Air vital, air du feu, air déphlogistiqué.

O = 8. (par rapport à I d'hydrogène)
O = 100.

113. **Historique.** — L'oxygène a été découvert par Priestley, le 1er août 1774. Il l'obtint en soumettant à l'action de la chaleur du soleil, concentrée par une forte lentille, l'oxyde rouge de mercure, matière connue à cette époque sous le nom de *mercure précipité per se*, parce qu'elle se produit en chauffant le mercure seul au contact de l'air.

Scheele, en Suède, isola l'oxygène peu de temps après, sans avoir connaissance des travaux de Priestley.

Ce fait eut d'immenses résultats : il conduisit immédiatement Lavoisier à la découverte de la composition de l'air, à l'explication des phénomènes de l'acidification et de l'oxydation des corps, et à la théorie exacte de la combustion et de la respiration.

114. **Propriétés physiques.** — L'oxygène ne présente ni odeur, ni saveur, ni couleur.

Sa densité, rapportée à celle de l'air prise pour unité, est 1,1056. Un litre d'oxygène pèse $1^g429$ à la température de 0° et sous la pression de $0^m 76$, un litre d'air pesant dans les mêmes circonstances $1^g 293$. On a en effet : $1.293 \times 1.1056 = 1^g 429$.

On nomme ces conditions de température et de pression les *circonstances normales;* c'est à elles qu'on ramène les volumes et les densités des gaz. Si la densité d'un gaz, c'est-à-dire si le rapport entre le poids d'un certain volume de ce

[1] Nous suivrons l'ordre du programme d'admission à l'école Polytechnique. L'ordre des familles naturelles de M. Dumas en sera rompu, mais nous insisterons sur ce sujet à la fin de ces leçons.

gaz et le poids du même volume d'air restait identique avec les variations de température et de pression, on pourrait déterminer sa densité à une température et à une pression quelconques; mais ce rapport varie d'une façon notable, surtout lorsque les gaz sont facilement liquéfiables. C'est pourquoi l'on rapporte toujours les densités des gaz à une pression et à une température uniformes.

L'oxygène est le gaz qui réfracte le moins la lumière. Il devient magnétique quand on le place entre des aimants.

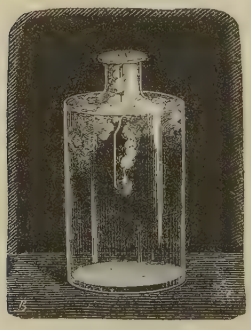
Sa solubilité dans l'eau et dans les autres liquides est très-faible. A 0°, son coefficient de solubilité dans l'eau est 0. 041, ce qui veut dire qu'un litre d'eau dissout 41$^{cc}$ d'oxygène (30).

C'est un gaz *permanent*, c'est-à-dire un gaz qu'on n'est pas parvenu à liquéfier et à solidifier par la compression la plus énergique, réunie au froid le plus intense.

Ces deux propriétés sont corrélatives : les gaz peu solubles dans l'eau sont permanents ou difficiles à liquéfier et les gaz très-solubles se liquéfient facilement.

115. **Propriétés chimiques.** — L'oxygène est éminemment propre à faire brûler les autres corps. Si l'on plonge dans une éprouvette pleine de gaz oxygène une allumette presque éteinte, elle se rallume avec vivacité et continue à brûler avec éclat.

Ce caractère est celui auquel on a toujours recours pour reconnaître l'oxygène.



(Fig. 20.)

On met d'ordinaire en évidence cette propriété de l'oxygène, au moyen des corps suivants :

1° *Soufre.* On chauffe du soufre dans une petite coupelle en terre jusqu'à ce qu'il s'enflamme, puis on introduit cette coupelle dans un flacon à large goulot rempli d'oxygène, au moyen d'un fil de fer recourbé en anneau, qui la soutient et qui est fixé par l'autre extrémité à un bouchon ou à une plaque de tôle reposant sur le col du flacon (*fig.* 20).

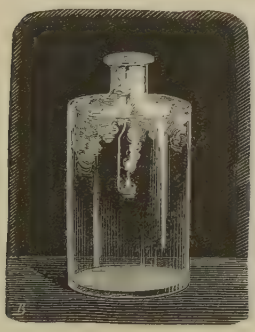
La combustion du soufre s'active ; la flamme s'allonge et devient d'un beau bleu.

Le soufre étant un métalloïde, donne, en brûlant, un acide, l'acide sulfureux.

2° *Charbon.* On introduit dans un flacon plein d'oxygène un morceau de fusain ou un fragment de charbon de bois, taillé en cône dont ona enflammé la pointe ; ce charbon repose sur une coupelle.

La combustion devient plus énergique, et le charbon disparaît en totalité au bout de quelques instants, si le flacon est assez grand.

C'est encore un acide, l'acide carbonique, qui est le résultat de cette combustion.



(Fig. 21.)

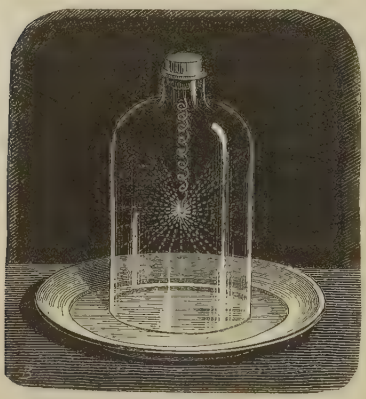
3° *Phosphore.* Les mêmes phénomènes généraux se reproduisent, si l'on introduit dans l'oxygène, par le même moyen, un fragment de phosphore enflammé. Seulement, la combustion s'accompagne d'un éclat tellement vif, que l'œil le supporte avec peine (*fig.* 21).

Cette lumière éblouissante est dueà la formation d'un acide solide et blanc, l'acide phosphorique, qui se répand en fumées dans le flacon ; bientôt ces fumées deviennent si abondantes qu'elles en obscurcissent l'atmosphère.

On constate qu'il se forme des acides dans ces combustions, en versant de la teinture de tournesol dans les flacons, quand l'action est terminée. Cette matière colorante rougit aussitôt. L'acide phosphorique lui communique la teinte rouge jaunâtre dite : *rouge pelure d'oignon*, qui est l'indice d'un acide fort. L'acide carbonique lui donne la couleur *vineuse*, caractère des acides faibles. L'acide sulfureux se montre intermédiaire par son acidité entre les deux autres, mais il faut introduire, dans le flacon où il s'est produit, beaucoup de teinture de tournesol, parce que cet acide possède une propriété spéciale, celle de décolorer les matières organiques.

Les métaux brûlent également dans l'oxygène, mais on obtient des bases ou des oxydes indifférents. Le potassium fournit la potasse, type des alcalis; le fer donne l'oxyde $Fe^3O^4$, qui ne jouit pas des propriétés acides.

4° *Fer.* La combustion du fer est très-brillante. Pour la réaliser, on chauffe au rouge un ressort de montre, et on le laisse refroidir lentement (on le recuit, pour se servir du terme usité). Ce ressort est devenu maniable; on en forme une spirale, en l'enroulant sur un tube en verre de petit calibre, on épointe avec des ciseaux une de ses extrémités, on fait pénétrer cette pointe dans un petit fragment d'amadou, et on fixe l'autre extremité dans un bouchon. On enflamme l'amadou et on le plonge dans une cloche pleine d'oxygène, reposant sur une assiette dans de l'eau (*fig.* 22).



(Fig. 22.)

L'amadou brûlant échauffe le fer qui prend feu. La combustion se propage de proche en proche, en jetant de vives étincelles et en produisant une chaleur assez intense pour que l'oxyde $Fe^3O^4$ fonde, se rassemble en gouttes au pied de la spirale, se détache à l'état liquide, traverse l'eau et vienne s'incruster profondément dans la porcelaine.

**116. Combustion vive.** — Il résulte de ces expériences que les corps métalliques et non métalliques ont la propriété de s'unir à l'oxygène, en produisant des phénomènes calorifiques et lumineux.

Nous sommes, chaque jour, témoins des phénomènes analogues s'effectuant dans l'air. La cause en est la même, car la combustion n'a lieu, dans l'air atmosphérique, qu'en raison de l'oxygène qu'il renferme; si elle est moins vive, c'est parce que l'oxygène est delayé dans d'azote. Le mot *combustion* est donc synonyme du mot *oxydation.*

117. **Combustion lente.** — L'oxydation des corps ne s'accompagne pas toujours du phénomène de l'incandescence. Ainsi, quand le fer se rouille à l'air, on ne remarque aucun dégagement de lumière et même de chaleur, et cependant il se forme du sesquioxyde de fer, corps plus oxygéné que l'oxyde, $Fe^3O^4$, qui résulte de la combustion du fer dans l'oxygène. Il se dégage de la chaleur dans cette circonstance, mais elle se dissipe à mesure qu'elle se produit, en raison de la lenteur de l'oxydation, et, par suite, elle ne devient pas appréciable. On exprime cette analogie générale et cette différence dans la rapidité de l'action, en désignant ce phénomène d'oxydation par le nom de *combustion lente.*

118. **Respiration.** — La respiration des animaux est un phénomène de combustion qui sert à produire la chaleur nécessaire à l'entretien de la vie.

Lavoisier pensait que la combustion du sang par l'oxygène de l'air avait lieu dans les poumons. On a prouvé, depuis cette époque, qu'il ne se passait dans l'appareil respiratoire qu'un simple phénomène de déplacement.

Le *sang veineux* arrive aux poumons chargé d'acide carbonique et possédant une teinte noire. L'oxygène de l'air s'y dissout à travers les membranes des capillaires sanguins, déplace l'acide carbonique qui est exhalé dans l'air, et le sang prend une teinte vermeille. Ce sang, dit *sang artériel,* retourne au cœur, puis dans les diverses parties du corps, éprouve l'action comburante de l'oxygène qu'il a dissous et se recharge d'acide carbonique.

On rend manifeste le dégagement d'acide carbonique, en insuflant de l'air sortant des poumons dans de l'eau de chaux, par le moyen d'un tube de verre. La liqueur se trouble aussitôt et dépose bientôt un abondant précipité de carbonate de chaux.

Un homme de moyenne taille brûle environ 12 grammes de carbone à l'heure. Ces 12 grammes exigent 32 grammes ou 22 litres 4 d'oxygène, ce qui fait 537 litres par 24 heures.

119. **Combustion en général.** — L'oxygène n'est pas le seul corps qui fasse brûler les autres.

Les autres métalloïdes et surtout le chlore, le soufre, parta-

gent avec lui cette propriété et donnent des chlorures, des sulfures, dans les conditions où l'oxygène fournit des oxydes. On a étendu le sens du mot *combustion*, et on l'a rendu, pour ainsi dire, synonyme du mot *combinaison*, mais on s'en sert d'ordinaire dans l'acception restreinte d'*oxydation*.

Nous distinguerons, en conséquence, les corps *comburants*, qui font brûler les autres, et les corps *combustibles*, qui brûlent en présence des premiers. Il n'y a pas de distinction tranchée entre ces deux classes de corps, ce n'est qu'une propriété relative; tel corps est combustible par rapport à un second, et comburant par rapport à un troisième. Le chlore et l'oxygène sont les comburants par excellence, le soufre vient après : combustible vis-à-vis de l'oxygène et du chlore, il est comburant vis-à-vis des autres.

Les métalloïdes suivent, de sorte que les métalloïdes (éléments électronégatifs) sont comburants, et que les métaux (éléments électropositifs) sont combustibles. — (Voir, à l'article *Combustion*, de plus amples détails sur ce sujet.)

120. **Équivalent de l'oxygène.** — L'équivalent de l'oxygène est représenté par 8, parce que c'est la quantité d'oxygène qui s'unit à 1 d'hydrogène, pour former l'eau ou protoxyde d'hydrogène (87).

Il a été déterminé par divers moyens, et notamment par la synthèse de l'eau au moyen de l'oxyde de cuivre (157).

**État naturel.** — L'oxygène est le corps le plus abondant de la nature. Il entre, comme élément essentiel, dans la constitution des végétaux et des animaux. La plupart des minéraux en contiennent et il forme à lui seul le tiers, au moins, de la croûte terrestre. Son poids représente les $\frac{8}{9}$ du poids de l'eau : son volume est le $\frac{1}{5}^{e}$ du volume de l'air atmosphérique.

## PRÉPARATION DE L'OXYGÈNE.

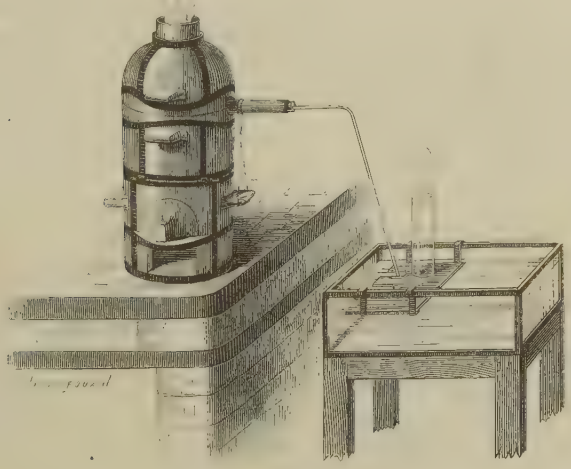
Il existe un grand nombre de combinaisons oxygénées qui peuvent abandonner la totalité ou une grande partie de l'oxygène qu'elles contiennent.

On emploie presque exclusivement aujourd'hui un minéral

assez commun, le bioxyde de manganèse, et une substance artificielle, le chlorate de potasse.

On retire l'oxygène du bioxyde de manganèse par deux procédés distincts.

121. **Oxygène par la calcination du bioxyde de manganèse.** — On réduit le bioxyde en poudre dans un mortier métallique, et on en remplit aux $\frac{2}{3}$ une cornue en grès. On essuie le col avec du papier brouillard, on y adapte un bouchon traversé à frottement par un tube deux fois recourbé, et on place la cornue dans un fourneau à réverbère, où on la consolide au moyen d'un fil de fer (*fig.* 23).



(Fig. 23.)

Le fourneau à réverbère est composé de trois parties. La partie inférieure, le *fourneau* proprement dit est divisée par la grille en deux compartiments, le *cendrier* en bas, le *foyer* en haut. La partie médiane est le *laboratoire ;* c'est là que se passe le travail, car la panse de la cornue s'y trouve suspendue. Le col de la cornue passe dans une ouverture circulaire, ménagée à moitié dans le laboratoire, et dans la troisième partie du fourneau, nommée *le réverbère* ou *le dôme*.

Le tube abducteur se rend dans une cuve à eau, c'est-à-dire dans un grand vase en verre ou en bois doublé de plomb, où l'on peut remplir commodément les flacons, en les retournant dans la masse d'eau considérable que contient ce vase.

Le tube abducteur arrive, sous une planchette maintenue par des attaches, dans les couches d'eau supérieures. Des entailles ont été faites sur les côtés, pour que le tube abducteur puisse passer au-dessous de la planchette, qui est évidée comme le têt que nous allons décrire et percée d'un trou par lequel le gaz se dégage. On recueille celui-ci dans des flacons ordinaires ou dans des tubes en verre cylindriques, fermés par un bout, qu'on nomme des *éprouvettes*. Ces vases sont remplis d'eau d'abord.

(Fig. 24.)

Quand on ne prépare que de petites quantités de gaz, on remplace la cuve par une capsule en verre ou par une terrine (*fig.* 25).

La partie recourbée qui termine le tube abducteur pénètre par une ouverture latérale dans une petite capsule en terre, qu'on nomme un *têt à gaz* (*fig.* 24); le gaz s'échappe par une seconde ouverture ménagé sur le têt. L'éprouvette se place sur le têt.

On n'entoure pas la cornue de charbons rouges, car elle se briserait; on place sur la grille quelques charbons allumés, et on remplit le fourneau de charbons froids qui, s'allumant de proche en proche, échauffent la cornue avec lenteur.

Aussitôt que la température s'élève, l'air contenu dans l'appareil se dilate, et il s'en échappe des bulles à travers l'eau de la terrine; si ce dégagement n'a pas lieu, c'est que l'appareil ferme mal, et il faut immédiatement chercher le point où la fuite existe et la fermer, sans quoi tout l'oxygène s'échapperait par cette ouverture. Elle est, d'ordinaire, entre le bouchon et le col de la cornue, ou entre le bouchon et le tube abducteur. Le dégagement commence dès que la cornue est portée au rouge. On laisse perdre environ les deux premiers litres de gaz, parce qu'ils sont presque exclusivement formés de l'air qui remplissait l'appareil, et on recueille ensuite.

L'oxygène est d'abord trouble, parce qu'il est mêlé d'une certaine quantité de vapeur d'eau qui se condense, sous

forme de brouillard, avant de disparaître dans l'eau de la cuve. On ajoute, par le dôme de la cornue, des charbons froids qui s'allument avant d'être descendus à la hauteur de la cornue, et on entretient le feu tant que le dégagement continue.

On doit toujours enlever le tube abducteur avant de retirer les charbons du fourneau, parce que le refroidissement amène une diminution dans le volume de l'air de l'appareil, et que l'eau de la terrine remonterait dans la cornue et la ferait éclater.

Il reste dans la cornue un oxyde brun rougeâtre de manganèse, renfermant seulement les deux tiers de l'oxygène contenu dans le bioxyde. Par suite, ce corps a perdu, sous l'influence de la chaleur, le tiers de l'oxygène qu'il contenait.

122. Quelques calculs très-simples vont permettre de trouver la formule de l'oxyde de manganèse dont on a fait usage, celle de l'oxyde qui reste et la réaction qui s'est passée.

1° L'analyse montre que le bioxyde de manganèse contient :

| | |
|---|---|
| 63.28 | de manganèse |
| 36.72 | d'oxygène |
| 100.00 | |

L'équivalent du manganèse est 27.5.

Puisque tous les composés chimiques sont formés par un certain nombre d'équivalents des corps qui les constituent, en divisant 63.28 par l'équivalent du manganèse et 36.72 par l'équivalent de l'oxygène, les quotients seront entre eux dans le rapport du nombre des équivalents de manganèse et d'oxygène qui sont dans cet oxyde de manganèse :

$$\frac{63.28}{27.50} = 2.30$$

$$\text{et } \frac{36.72}{8} = 4.60.$$

Le rapport entre 2.30 et 4.60, étant le rapport de 1 à 2, les équivalents du manganèse et de l'oxygène sont entre eux comme 1 : 2, et la formule la plus simple de cet oxyde est $Mn\,O^2$.

A l'étude des métaux, on verra les raisons particulières qui font préférer cette formule aux formules multiples.

2°. L'oxyde résidu a pour composition centésimale,

| | |
|---|---|
| 72.11 | de manganèse |
| 27.89 | d'oxygène |
| 100.00 | |

$$\frac{72.11}{27.5} = 2.62$$

$$\frac{27.89}{8} = 3.49,$$

ce rapport de 2.62 à 3.49 étant le rapport de 1 à 1.33, la formule de cet oxyde est $Mn\ O^{1.33}$ ou $Mn\ O\ \frac{4}{3}$.

3°. *Explication de la réaction.*

Afin de n'avoir pas de nombres fractionnaires, multiplions la formule $Mn\ O\ \frac{4}{3}$ par 3, ce qui ne change en rien le rapport de l'oxygène et du manganèse, et pour que la formule du bioxyde de manganèse lui reste comparable, triplons-la également; il vient :

$$3\ (MnO^2) = Mn^3O^4 + O^2.$$

4° On aura la quantité de gaz fournie par 1 kilogramme de bioxyde, en remplaçant, dans l'égalité précédente, les symboles par les poids qu'ils représentent.

L'équivalent du bioxyde de manganèse est 43.5 formé de :

| | |
|---|---|
| Manganèse | 27,5 |
| Oxygène | 16,0 |
| | 43,5 |

le triple de ce nombre est 130,5,

130 k. 5 de bioxyde de manganèse fournissant 16 k. d'oxygène, la quantité de gaz fournie par 1 k. de bioxyde sera donnée par la proportion :

$$\frac{130\text{ k., }5}{1\text{ k}} = \frac{16\text{ k.}}{x} \text{ d'où } x = 122\text{ gr.}$$

5° L'évaluation, en litres, de ce gaz se fait sans difficulté, en

prenant le quotient de 122 g. par 1 g. 429, qui est le poids du litre d'oxygène :

$$\frac{122}{1.429} = 85 \text{ lit. } 4$$

123. L'oxygène n'est pas pur, parce que le bioxyde renferme des azotates et des carbonates, notamment du carbonate de chaux. Les azotates y sont toujours en petite quantité, ils se décomposent et fournissent de l'azote dont l'oxygène contient 3 0/0 au maximum. Les carbonates y sont souvent en proportions assez fortes pour que le pouvoir comburant de l'oxygène soit notablement diminué par le gaz carbonique, dégagé par l'action de la chaleur sur ces sels.

On évite sa présence à l'aide de deux moyens : ou bien on traite le bioxyde de manganèse par de l'eau chargée d'acide chlorhydrique, qui chasse l'acide carbonique et forme un chlorure soluble, que des lavages à l'eau séparent du bioxyde de manganèse ou bien on emploie le bioxyde de manganèse impur et on dirige le gaz oxygène qui se produit, dans des flacons contenant une dissolution de potasse et on le recueille au sortir de ce vase. Dans ce cas, si le courant est assez lent, tout l'acide carbonique reste dans la potasse, sous forme de carbonate, et l'oxygène se dégage pur.

L'oxygène, préparé par ce procédé, ne revient pas à plus de 4 francs le mètre cube.

124. **Oxygène par le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique.** — Lorsqu'on traite le bioxyde de manganèse par l'acide sulfurique concentré, il abandonne une portion d'oxygène plus considérable que dans sa calcination.

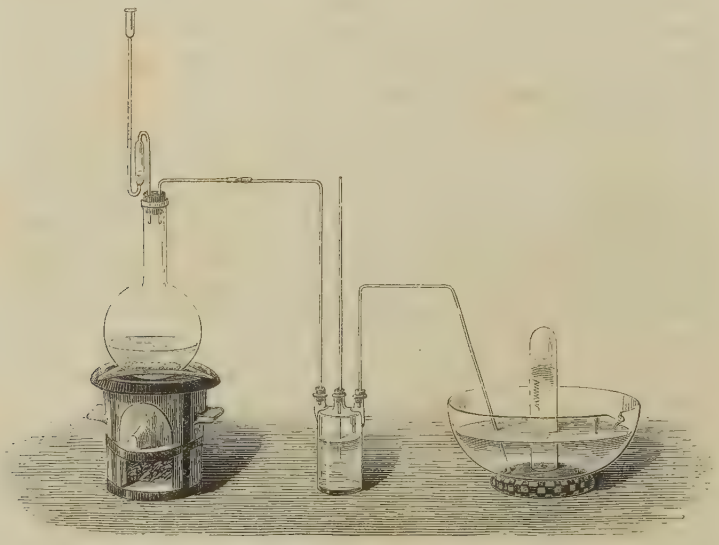
Le bioxyde de manganèse est un oxyde qui ne se combine ni aux acides, ni aux bases; mais lorsqu'on le chauffe avec un acide énergique comme l'acide sulfurique, il se décompose en protoxyde de manganèse, qui, ayant la propriété de s'unir aux acides, forme du sulfate de protoxyde de manganèse, et un oxygène qui se dégage.

La réaction s'exprime par l'égalité suivante :

$$MnO^2 + SO^3, HO = MnO, SO^3 + O + HO,$$

qui montre que ce n'est pas le tiers de l'oxygène qu'on recueille, mais la moitié. Malgré cet avantage, il est rare qu'on emploie ce procédé, parce que la réaction est lente, que l'appareil est en verre, et que le ballon est exposé à se briser par suite de la température assez élevée à laquelle il faut le chauffer, et surtout de l'adhérence du bioxyde au fond de ce vase.

1 kilogramme de bioxyde de manganèse fournit 183 gr. d'oxygène, ou environ 128 litres.



(Fig. 25.)

Il convient de faire suivre le ballon d'un flacon laveur (*fig.* 25) contenant de la potasse, qui retient l'acide carbonique.

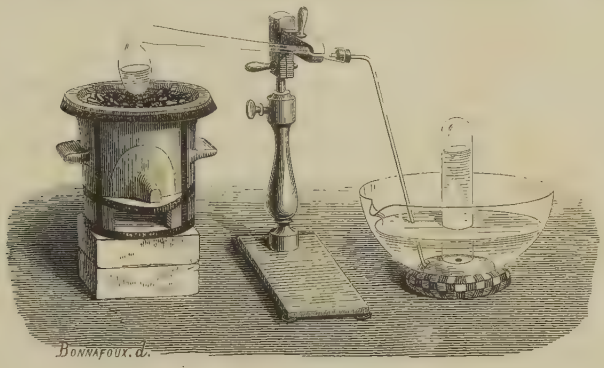
125. **Oxygène par le bichromate de potasse.** — Plusieurs sels se décomposent, comme le bioxyde de manganèse, par l'action de l'acide sulfurique. Autrefois, on fabriquait l'oxygène par l'action réciproque de l'acide sulfurique et du bichromate de potasse, qui fournit par kilogramme 112 litres d'oxygène.

L'équation suivante rend compte de cette production :

$$KO, 2(CrO^3) + 4(SO^3HO) = Cr^2O^3, 3(SO^3) + KO, SO^3 + 3O + 4HO.$$

126. **Oxygène par le chlorate de potasse.** — Lorsqu'on veut se procurer de l'oxygène pur, on a recours au chlorate de potasse, qui en fournit rapidement de grandes quantités.

L'expérience s'exécute dans une cornue en verre (*fig.* 26), qu'on choisit aussi peu fusible que possible; on y adapte un tube




(Fig. 26.)

qui conduit le gaz sur la cuve à eau, et l'on a soin de l'incliner un peu en avant, pour qu'une petite quantité d'eau, retenue mécaniquement entre les lamelles cristallines du chlorate de potasse, qui est vaporisée dans le col de la cornue et qui s'y condense en gouttelettes, ne puisse pas y retomber et la briser.

On évite encore mieux ce danger en faisant usage de chlorate fondu, ce qui est d'ailleurs nécessaire, lorsqu'on veut obtenir de l'oxygène sec. Dans ce cas, on recueille le gaz sur la cuve à mercure.

La chaleur commence par fondre le chlorate en un liquide très-limpide; bientôt celui-ci se trouble parce que de tous ses points s'échappent des bulles de gaz. Au bout d'un certain temps la matière s'épaissit, parce que tout l'oxygène produit ne s'est pas dégagé, mais qu'une partie s'est fixée sur le chlorate non décomposé, pour le changer en un sel moins fusible, le perchlorate de potasse. Il faut activer le feu à ce moment et

chauffer la cornue, surtout par les côtés, pour fondre la croûte du perchlorate. Sans cette précaution, le fond de la cornue, ramolli par la chaleur, se percerait sous l'influence de la pression, et le chlorate de potasse se répandrait sur les charbons, en produisant une déflagration tellement vive que l'opérateur risquerait d'être blessé. Si l'on chauffe convenablement, le dégagement d'oxygène continue et il ne s'arrête plus que lorsque tout le chlorate est changé en chlorure de potassium.

Les égalités suivantes rendent compte de cette décomposition :

$$2(KO, ClO^5) = KO, ClO^7 + KCl + O^4.$$

On voit qu'à ce moment le tiers de l'oxygène seulement s'est dégagé.

*Réaction finale :*

$$KO, ClO^5 = KCl + O^6.$$

Un kilogramme de chlorate de potasse fournit 392 gr. d'oxygène, soit 274 litres. En effet :

$$\begin{aligned} K &= 39 \\ O &= 8 \\ Cl &= 35,5 \\ O^5 &= 40 \\ KO, ClO^5 &= 122,5 \end{aligned}$$

Ces 122 gr. 5 dégageant 48 gr. d'oxygène, on a :

$$\frac{122,5}{1} = \frac{48}{x} \text{ d'où, } x = 0\,\text{k}.392$$

1 kilogr. fournit donc 392 grammes d'oxygène, ou

$$\frac{392}{1,429} \text{ litres} = 274 \text{ litres.}$$

Souvent on s'arrête, dans les laboratoires, au moment où le perchlorate est formé, parce que ce résidu sert à préparer l'acide perchlorique.

Ce procédé s'emploie toujours, quand on a besoin d'oxygène pour les analyses. On n'opère que sur 20 à 30 grammes de chlorate ; ce qui donne 3 à 4 litres d'oxygène, si l'on s'arrête au moment où la matière s'épaissit.

Depuis quelques années, on a pris l'habitude d'ajouter au chlorate de potasse de l'oxyde de cuivre, du sesquioxyde de fer, de l'oxyde rouge de manganèse ou du bioxyde de manganèse, qui ne se décomposent pas, mais qui jouissent de la propriété, non encore expliquée, de faciliter la décomposition du chlorate ; car, dans ces conditions, le dégagement d'oxygène commence avant que le chlorate n'entre en fusion. C'est une action dite de présence ; avec $\frac{1}{200}$ de sesquioxyde de fer, la réaction est très-vive ; avec $\frac{1}{30}$, elle est tellement brusque que la matière devient incandescente et qu'il peut en résulter une explosion.

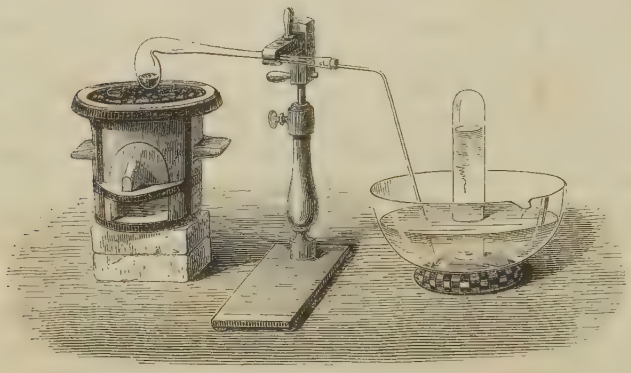
L'oxygène est quelquefois mêlé de chlore dans ces conditions.

L'opération se fait sans danger si l'on emploie un poids égal de chlorate et d'oxyde étranger ; il vaut mieux se servir, pour délayer le chlorate, de l'oxyde rouge de manganèse, qui est sans valeur et qui ne dégage pas d'azote et d'acide carbonique, comme le bioxyde de manganèse.

127. **Extraction de l'oxygène de l'air.** — L'air contient des masses énormes d'oxygène, simplement mélangées à l'azote. Il semble dès lors naturel d'aller chercher l'oxygène dans l'air. C'est ce qu'en effet l'on a cherché à faire ; mais, malgré beaucoup d'efforts, on n'est pas encore parvenu à extraire couramment, d'une façon économique, l'oxygène de l'air, parce que l'azote a des affinités tellement faibles, qu'on éprouve une grande difficulté à le fixer sur un corps quelconque, de façon à en débarrasser l'oxygène.

Le procédé par lequel Priestley isola l'oxygène revient, en définitive, à puiser l'oxygène dans l'air, car l'oxyde de mercure se forme en chauffant le mercure au contact de l'air ; mais ce procédé d'oxydation du mercure, de calcination de l'oxyde produit, est très-dispendieux, et ne peut donner que de petites quantités de gaz.

On exécute l'opération dans l'appareil suivant (*fig.* 27).

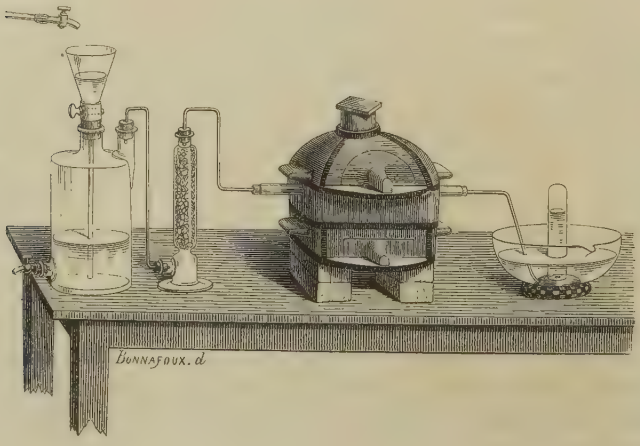


(Fig. 27.)

128. M. Boussingault a fait connaître, il y a quelques années, un autre procédé pour l'extraction de l'oxygène de l'air.

Il est basé sur les deux réactions suivantes :

La baryte (protoxyde de barium) absorbe l'oxygène de l'air, à la température du rouge sombre, pour former le bioxyde de barium. Le bioxyde de barium régénère la baryte, quand on le chauffe au rouge vif.




(Fig. 28.)

L'air se trouve dans un grand flacon (*fig.* 28) muni d'un entonnoir à robinet, par lequel on fait tomber de l'eau goutte à goutte. L'air, chassé par l'eau, se débarrasse de son acide carbonique dans une éprouvette à pied remplie de pierre ponce imbibée d'une dissolution de potasse, et il arrive dans un tube de porcelaine contenant des fragments de baryte.

Pour obtenir la température convenable à cette réaction dans les fourneaux de laboratoire, on entoure le tube de charbon de bois, et lorsque le feu est bien allumé, on ferme presqu'entièrement l'ouverture du réverbère et la porte du cendrier.

L'absorption de l'oxygène est évidente, car le gaz qui se dégage éteint les corps en combustion : c'est de l'azote. Elle est terminée lorsque ce gaz recommence à entretenir la combustion.

A ce moment, on arrête l'arrivée de l'air et on débouche les ouvertures du fourneau. L'oxygène se dégage bientôt en abondance et on le recueille sur la cuve à eau. Quand il cesse de se dégager, on peut recommencer, avec la même baryte, la série des opérations que nous venons d'indiquer.

Il semble dès lors que l'extraction économique de l'oxygène de l'air soit résolue, mais il n'en est rien. La baryte est percée de trous comme une éponge, et c'est à cette sorte de porosité qu'elle doit de condenser l'oxygène dans toute sa masse. Sous l'influence de la chaleur, elle éprouve un certain retrait, elle se fritte même à la surface, de sorte que son pouvoir absorbant pour l'oxygène diminue peu à peu. M. Boussingault est parvenu cependant à employer seize ou dix-sept fois de suite le même oxyde.

La vapeur aqueuse favorise l'oxydation de la baryte, c'est pourquoi l'on doit se garder de dessécher l'air. Toutefois, il ne faut pas qu'il amène trop d'humidité; la quantité de vapeur qu'il doit contenir, pour agir de la manière la plus avantageuse, est convenable quand on dispose l'expérience comme nous l'avons indiquée, mais l'éprouvette contenant de la pierre ponce imprégnée de potasse en solution, peut être remplacée par un flacon renfermant cette solution.

L'absorption de l'oxygène est lente, de sorte qu'il faut faire passer sur la baryte un volume d'air considérable, animé d'une vitesse assez faible. C'est un inconvénient de ce procédé.

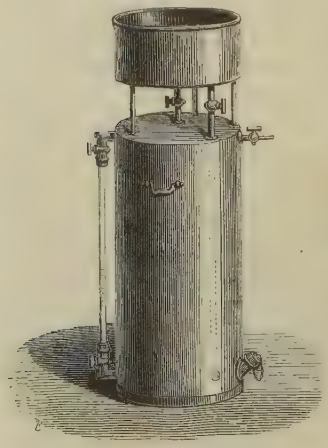
Néanmoins, il serait susceptible d'application si, comme il y a lieu de le penser, le prix de la baryte s'abaissait considérablement.

129. MM. H. Sainte-Claire Deville et Debray ont fait connaître récemment un autre procédé basé sur les réactions suivantes : 1° l'acide sulfureux, placé dans des conditions convenables, fixe l'oxygène de l'air pour se changer en acide sulfurique. 2° L'acide sulfurique se décompose, au rouge naissant, en acide sulfureux et en oxygène.

On fait tomber l'acide sulfurique, goutte à goutte, dans une cornue en grès, remplie de lames de platine ou de fragments de porcelaine.

Les gaz résultant de la décomposition passent dans un serpentin, où ils se débarrassent de l'eau et de l'acide sulfurique entraînés, puis dans un flacon renfermant une dissolution alcaline, où l'acide sulfureux se condense. L'oxygène est ensuite recueilli par les procédés ordinaires.

130. **Gazomètre.** — Lorsqu'on a besoin d'une grande quantité d'oxygène ou d'un autre gaz, on le recueille dans de grands vases en verre, ou mieux en zinc ou en cuivre, qu'on nomme des gazomètres.



(Fig. 29.)

Le gazomètre est surmonté d'une cuvette (*fig.* 29) soutenue par cinq petites colonnes. Deux d'entre elles sont creusées et munies de robinets ; l'une d'elles plonge au fond du gazomètre ; l'autre part de la partie supérieure : elle est, en général, au milieu de la cuvette. Une ouverture, ménagée au bout d'un tube recourbé et fermant hermétiquement au moyen d'un bouchon à vis, est pratiquée à la partie inférieure.

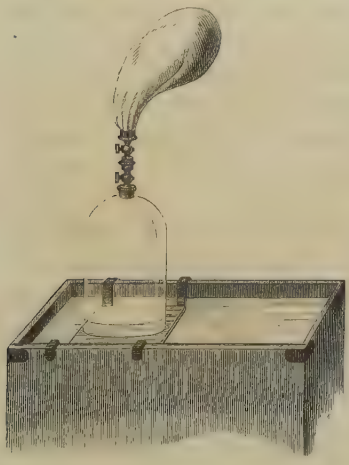
Pour remplir le gazomètre d'eau, on ferme cette ouverture,

on ouvre les robinets des deux colonnes creuses et on remplit la cuvette avec de l'eau; celle-ci tombe dans le réservoir par le tube qui arrive au fond, et chasse l'air qui s'échappe par l'autre tube.

Le gazomètre étant plein d'eau, on ferme les robinets supérieurs. Lorsqu'on veut le remplir de gaz, on débouche l'ouverture inférieure et l'on y introduit le tube qui communique avec l'appareil producteur. L'eau est chassée peu à peu, on visse le bouchon quand il ne s'écoule plus d'eau, ce qui indique que l'appareil est plein de gaz.

Pour recueillir du gaz, on ouvre les deux robinets, après avoir eu soin de mettre de l'eau dans la cuvette et de recouvrir d'un flacon plein d'eau l'ouverture de la colonne du milieu. Il existe aussi, à la partie supérieure du gazomètre, un robinet latéral par lequel on peut faire écouler le gaz.

Quand on n'a besoin que d'une petite quantité de gaz, on peut faire usage d'une vessie. On commence par adapter, à l'ouverture d'une vessie légèrement mouillée, un robinet en cuivre terminé par un pas de vis; on l'y fixe solidement au moyen d'une ficelle (*fig.* 30).



(Fig. 30.)

Cette monture est disposée sur une cloche en verre, munie d'un robinet et d'une vis à la partie supérieure.

On ouvre les robinets et on enfonce dans l'eau la cloche remplie de gaz. Quand la vessie est suffisamment gonflée, on ferme les robinets et on sépare la vessie.

**Emplois.** — L'oxygène n'avait pas reçu d'applications industrielles jusqu'à ces temps derniers; mais MM. Deville et Debray ont proposé récemment de se servir de la chaleur

qu'il produit par son union avec l'hydrogène, pour fondre le platine.

On commence à suivre leur méthode, et tout porte à penser que l'industrie du platine n'en emploiera plus d'autre à l'avenir.

## OZONE.

131. **Historique et préparation.** — Van Marum reconnut, en 1783, que l'oxygène, soumis à l'action d'un grand nombre d'étincelles électriques, acquiert une odeur qu'il crut être l'odeur propre de l'électricité.

M. Schœnbein annonça, en 1840, que l'oxygène recueilli dans la décomposition de l'eau par la pile est odorant, si les électrodes et la matière qui rend l'eau conductrice ne sont pas susceptibles de s'oxyder.

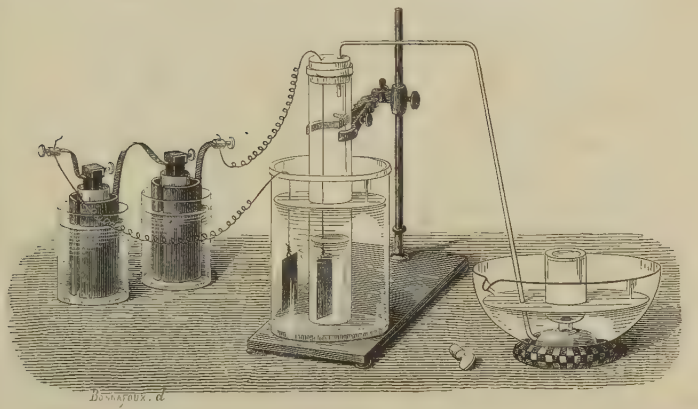
Il admit que cette odeur était due à un corps simple nouveau, voisin du chlore et du brôme, parce qu'il chasse, comme eux, l'iode des iodures, et il le nomma ozone, de ὄζω, je sens. Il utilisa, pour le reconnaître, cette propriété, ainsi que celle que possède l'iode libre, de prendre une teinte bleue très-intense lorsqu'on le met en contact avec de l'amidon. On imbibe un papier d'une solution récente d'amidon faite avec 1 partie d'amidon pour 100 parties d'eau, et quand le papier est égoutté, on le plonge dans une solution faible d'iodure de potassium. Le papier, exposé à l'action de l'ozone, jaunit, puis devient bleu; mais si l'action est continuée trop longtemps, il blanchit.

On prépare facilement l'ozone au moyen des dispositions suivantes :

On place un tube en verre, bouché à l'émeri (*fig.* 31) et ouvert par le bas, dans un grand vase en verre contenant un mélange de cinq volumes d'eau et d'un volume d'acide sulfurique.

La masse de ce liquide doit être considérable, et il est bon de la refroidir avec de l'eau, ou mieux avec un mélange frigorifique.

Le bouchon en verre du tube intérieur est percé de deux ouvertures. Dans l'une, passe un fil de platine terminé par une



(Fig. 31.)

lame qui sert d'électrode positive; dans l'autre, est engagé un tube par lequel l'oxygène ozoné se rend dans une terrine pleine d'eau distillée, où on le recueille dans un flacon bouché à l'émeri.

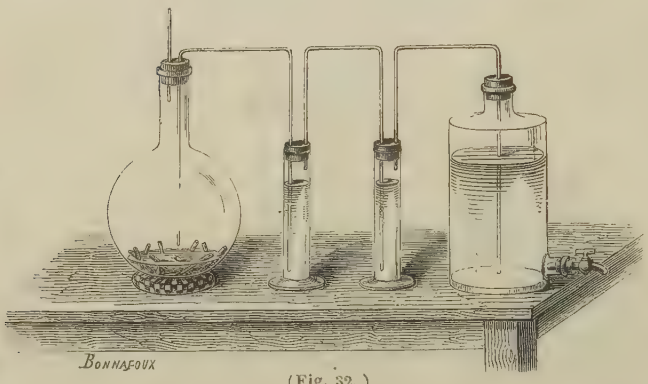
L'hydrogène de l'eau se dégage, dans le vase extérieur, sur une lame de platine qui constitue l'électrode négative.

La pile doit être faible, pour que la liqueur ne s'échauffe pas (2 à 10 éléments suivant le volume de l'appareil).

Selon M. Soret, l'oxygène contient $\frac{1}{100}$ d'ozone, si l'eau est tenue vers 5° ou 6°, et il en renferme $\frac{2}{100}$, si le vase producteur est entouré d'un mélange frigorifique.

M. Schœnbein obtint aussi l'ozone en faisant passer lentement de l'air sur des bâtons de phosphore plongés en partie dans l'eau.

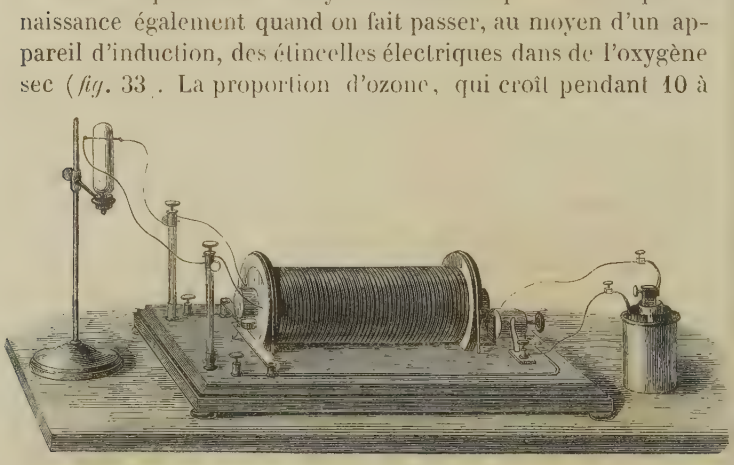
L'appareil employé dans les cours se compose (*fig.* 32) d'un ballon de 7 ou 8 litres, dans lequel on met le phosphore; d'une éprouvette contenant de l'eau destinée à recueillir les acides du phosphore, produits par l'action de l'air sur ce métalloïde et entraînés mécaniquement avec les produits gazeux; d'une seconde éprouvette contenant une solution mixte d'iodure de potassium et d'amidon; enfin d'un flacon plein d'eau, muni d'un robinet à la partie inférieure. Ce robinet




(Fig. 32.)

étant ouvert, il s'écoule de l'eau, ce qui détermine une arrivée d'air dans le ballon. L'ozone est évidemment mêlé d'oxygène et d'azote. La solution d'iodure mêlée d'amidon, bleuit au bout de quelques instants.

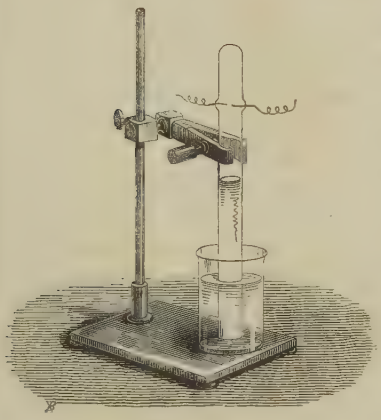
MM. Becquerel et Frémy ont montré que l'ozone prend naissance également quand on fait passer, au moyen d'un appareil d'induction, des étincelles électriques dans de l'oxygène sec (*fig.* 33). La proportion d'ozone, qui croît pendant 10 à



(Fig. 33.)

12 heures, devient ensuite stationnaire, ce qui tient sans doute à la chaleur produite; car il est constaté que l'ozone perd toutes ses propriétés lorsqu'on le dirige dans un tube chauffé

à 220°, et qu'il se détruit peu à peu lorsqu'on le chauffe à 100° dans un tube fermé. Mais si l'on fait passer les étincelles (*fig.* 34) dans un tube contenant une dissolution d'iodure de potassium, qui absorbe l'ozone au fur et à mesure de sa production, tout l'oxygène finit par disparaître.



(Fig. 34.)

L'ozone se produit encore quand un fil de platine est rendu incandescent dans l'air par un courant électrique.

Enfin on obtient l'ozone par la décomposition, opérée à une basse température, du bichromate de potasse et du bioxyde de baryum (Houzeau) par l'acide sulfurique concentré.

L'altération de l'ozone par les poussières organiques contribue à diminuer sa proportion; aussi convient-il de n'employer, dans sa préparation, que des vases en verre, reliés entre eux par des tubes passant dans des bouchons en verre rodés.

132. **Propriétés.** — L'ozone possède, outre son odeur, des propriétés chimiques différentes de celles de l'oxygène.

Il oxyde à froid le mercure et l'argent; il s'unit directement à l'azote; il oxyde énergiquement les composés oxygénés inférieurs; il brûle l'hydrogène et l'azote de l'ammoniaque en donnant de l'eau et de l'acide azotique; il chasse l'iode des iodures; il s'unit en présence de l'eau avec le chlore, le brôme et l'iode; il décolore le tournesol et les autres matières organiques colorées; il se détruit par le contact du caoutchouc, des corps gras et des poussières organiques. Un certain nombre de substances, l'eau oxygénée, le bioxyde de manganèse, le charbon en poudre, le détruisent par leur simple contact avec lui.

133. **Constitution.** — M. Schœnbein, après avoir admis

que l'ozone était un corps simple, le considéra plus tard comme un composé renfermant un corps simple nouveau. On émit sur sa constitution plusieurs autres hypothèses; les uns en firent un oxyde de l'azote, les autres du tritoxyde d'hydrogène.

Il résulte des expériences de MM. de la Rive, Marignac, Becquerel et Frémy, Andrews, etc., que c'est une variété allotropique de l'oxygène.

En effet, l'iodure de potassium, soumis à l'influence de ce corps, ne fournit que de l'iodate de potasse. Si l'on décompose par la pile de l'eau placée dans le vide, et par suite ne contenant pas d'azote, et qu'on prolonge la décomposition au point de détruire presque toute l'eau, on obtient de l'ozone jusqu'à la fin. Lorsqu'on place de l'oxygène pur avec de l'iodure de potassium humide dans un tube fermé à la lampe et qu'on y fait passer des étincelles électriques, le gaz est entièrement absorbé. Certains peroxydes, ceux de plomb, de manganèse etc., détruisent l'ozone sans donner lieu à une formation d'eau. On n'en obtient pas davantage en le chauffant au rouge et en condensant le gaz dans des tubes pesés, contenant de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique. Enfin, l'oxygène préparé par les méthodes les plus diverses, acquiert les propriétés de l'ozone, lorsqu'on l'a soumis à l'influence de l'électricité.

Il semble résulter des expériences de M. Andrews que l'ozone est de l'oxygène quatre fois plus condensé que l'oxygène ordinaire. Cela expliquerait ses propriétés plus énergiques que celles de l'oxygène, mais il y en a si peu dans l'air ou dans l'oxygène qui en contient le plus, que bien des erreurs sont possibles dans des déterminations de cette nature et qu'il est peut-être prématuré d'accepter ce fait comme l'expression de la vérité.

134. **Présence de l'ozone dans l'air.** — Puisque l'ozone se produit par l'action des étincelles électriques sur l'oxygène, il doit s'en former dans l'atmosphère pendant les orages. Il faut attribuer probablement à l'ozone, en partie du moins, un grand nombre d'oxydations qui se passent autour de nous, et notamment, la production du nitre sur le sol et celle de l'acide azotique qui existe toujours dans l'air, comme l'a montré récemment M. Cloëz.

On avait employé, pour la recherche de l'ozone dans l'air, le papier ioduré amidonné, nommé papier *ozonométrique;* de son bleuissement plus ou moins intense on concluait la richesse plus ou moins grande de l'air en ozone. On avait trouvé que l'ozone existe toujours à la campagne, et rarement dans l'air d'une grande ville comme Paris : ce qui se comprend aisément, car il s'y trouve toujours une foule de matières à brûler, telles que l'acide sulfhydrique, l'ammoniaque, etc.; mais il faut accueillir tous ces faits avec une extrême réserve, car les vapeurs nitreuses qui existent dans l'air et une vive lumière solaire bleuissent ce papier (Cloëz). M. Houzeau avait espéré que du papier de tournesol rouge, imbibé d'iodure de potassium, donnerait des indications plus certaines, car ce papier bleuit sous l'influence de l'ozone, par suite de la formation de la potasse; mais M. Cloëz a fait voir que les vapeurs nitreuses opèrent aussi ce bleuissement, par suite de la formation du nitrite de potasse. (Cloëz).

# HYDROGÈNE.

Synonyme : Air inflammable.

H = 1
H = 12.50 (par rapport à 100 d'oxygène).

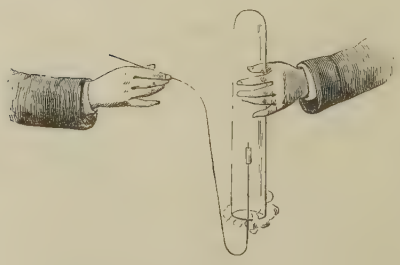
Ce gaz, dont le nom indique la présence dans l'eau (ὕδωρ Eau, γένναω j'engendre), entrevu par Lemery, a été isolé et étudié par Cavendish en 1766.

135. **Propriétés physiques.** — C'est un gaz incolore. Il est sans odeur ni saveur, et il peut être respiré sans danger, mêlé à de l'oxygène, quand il est parfaitement pur ; mais il renferme d'ordinaire des composés carburés, phosphorés et arseniés qui le rendent odorant et vénéneux.

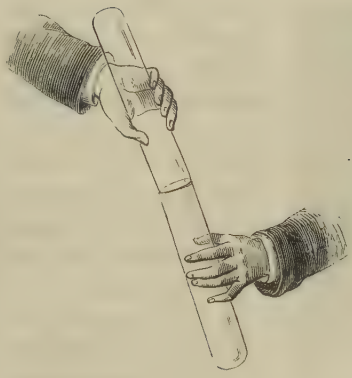
C'est le plus léger des gaz connus. Sa densité est 0,069, ce qui donne $0^{gr},089$ pour le poids du litre. Il est 14 fois et demi moins lourd que l'air, 16 fois moins lourd que l'oxygène.

Cette légèreté, utilisée dans l'origine pour le gonflement des ballons, est mise en évidence par les expériences suivantes :

1° On peut soulever une éprouvette remplie d'hydrogène, l'ouverture tournée par le bas, sans que le gaz s'en échappe rapidement (*fig.* 35) ; car au bout de quelque temps, le gaz prend feu quand on en approche un corps enflammé et brûle avec une flamme faible : ce qui est la propriété caractéristique de l'hydrogène.



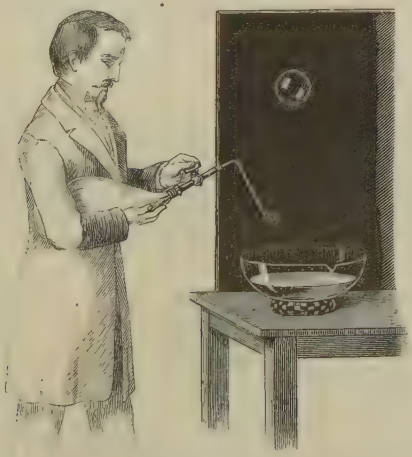
(Fig. 35.)



(Fig. 36.)

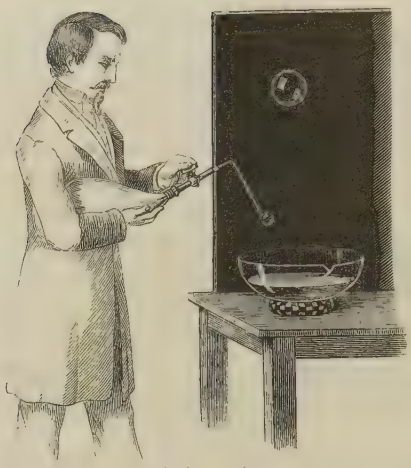
2° Si l'on applique l'ouverture d'une éprouvette pleine d'hydrogène, placée dans la position précédente, contre l'ouverture d'une seconde éprouvette pleine d'air (*fig.* 36), et qu'on retourne le système, de façon à mettre en bas l'éprouvette d'hydrogène, la majeure partie de ce gaz passe dans l'éprouvette supérieure, car si l'on y plonge une bougie allumée, le gaz s'enflamme.

3° Si l'on gonfle des bulles de savon avec de l'hydrogène, ces bulles ne tombent pas dans l'air, mais elles s'y élèvent et prennent feu quand on en approche une bougie allumée (*fig.* 37).



(Fig. 37.)

Pour faire cette expérience, on remplit d'hydrogène une vessie armée d'un robinet et on munit l'ouverture d'un tube en verre évasé à son extrémité. On plonge le tube

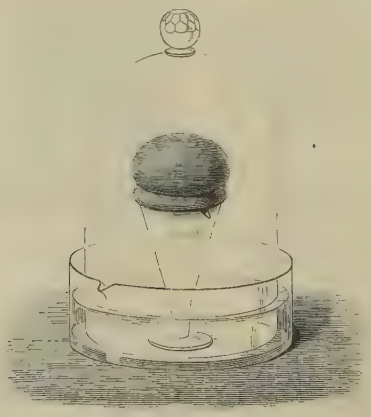


( Fig. 37. )

dans de l'eau de savon légèrement épaissie, de façon à ce que quelques gouttes s'y attachent et on presse légèrement la vessie sous le bras, après avoir ouvert le robinet. Il se forme une bulle, qu'on détache par une légère secousse.

4° Cette extrême légèreté lui donne la propriété de traverser les ouvertures légères et les membranes, beaucoup mieux que les autres gaz. On sait, en effet, que les vitesses avec lesquelles deux gaz traversent une ouverture très-mince ou une membrane poreuse, sont en raison inverse de la racine carrée de leur densité.

On montre cette propriété endosmotique considérable, en plaçant un ballon en caoutchouc mince sous une grande cloche remplie d'hydrogène (*fig.* 38), après avoir eu soin d'entourer



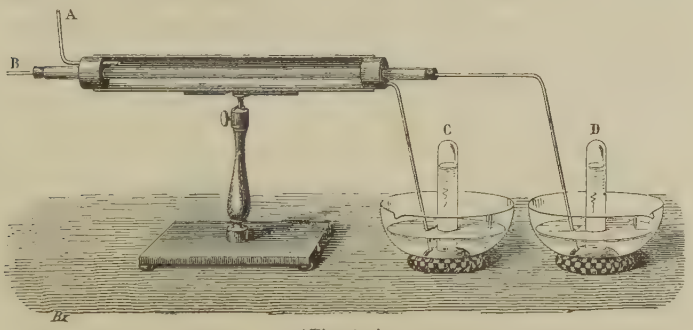
( Fig. 38. )

ce ballon, suivant un de ses grands cercles, d'un fil qui s'applique sur lui sans le serrer. Après quelques heures, le fil serre déjà le ballon; au bout d'un jour le ballon disparaît entre les deux hémisphères formés et le plus souvent il finit par éclater.

L'hydrogène étant 14 fois $\frac{1}{2}$ plus léger que l'air contenu dans le ballon, il y est entré 3 fois et demi plus d'hydrogène qu'il n'en est sorti d'air, et si le ballon avait été rempli d'oxygène, qui est 16 fois plus lourd que l'hydrogène, cette quantité eût été représentée par 4.

5° M. H. Sainte-Claire Deville vient de donner une nouvelle preuve de la facilité singulière avec laquelle l'hydrogène traverse les corps poreux.

On prend un tube en terre poreux. On l'introduit dans un tube en porcelaine plus court, et on ferme par de bons bouchons les deux extrémités du tube de verre (*fig.* 39).




(Fig. 39.)

Si l'on fait arriver, par le tube A, un courant assez rapide d'acide carbonique dans l'espace annulaire compris entre les deux tubes, et un courant d'hydrogène B plus lent dans le tube intérieur, il se dégage de l'hydrogène à l'extrémité C, où l'on devait s'attendre à recueillir de l'acide carbonique, et il sort du tube intérieur D de l'acide carbonique à peu près pur qui éteint les corps en combustion.

Cette grande légèreté et cette propriété qui en est la conséquence ont fait renoncer à l'hydrogène pour le gonflement des ballons. Le ballon monte trop vite, et l'échange entre l'hydro-

gène et l'air est trop rapide. Le gaz de l'éclairage, qui est d'ailleurs à meilleur marché, lui est toujours substitué maintenant.

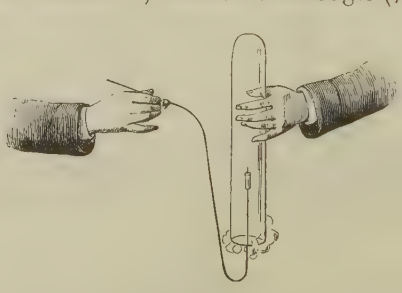
L'hydrogène est encore moins soluble dans l'eau que l'oxygène : son coefficient de solubilité est 0,019 (30). Cette très-faible solubilité nous fait pressentir qu'il n'est pas liquéfiable ni solidifiable.

L'hydrogène est le seul gaz dont la conductibilité pour la chaleur soit sensible. Un fil de platine, porté au rouge dans un courant d'air, cesse d'être incandescent quand on remplace le courant d'air par un courant d'hydrogène de la même vitesse.

Cette propriété physique, qui est celle des métaux, ainsi que l'ensemble de ces propriétés chimiques, ont fait dire avec grande raison à M. Dumas que l'hydrogène est un *métal gazeux*.

136. **Propriétés chimiques.** — L'hydrogène est inflammable.

Une bougie allumée qu'on plonge dans du gaz hydrogène s'y éteint. Ce dernier phénomène est la conséquence de la combustibilité de l'hydrogène, car l'hydrogène, absorbant l'oxygène par sa propre combustion, l'enlève à la bougie (*fig.* 40).



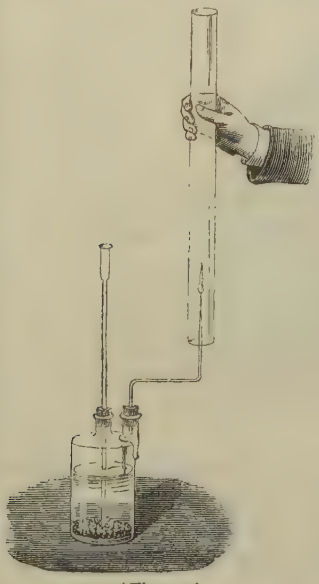
(Fig. 40.)

On montre ce double fait en introduisant une bougie recourbée dans une éprouvette pleine d'hydrogène; le gaz s'allume et la bougie s'éteint dans les couches intérieures du gaz. On peut la rallumer dans les couches du bord qui brûlent, l'éteindre de nouveau dans l'intérieur et recommencer plusieurs autres fois ce double phénomène.

Cette propriété, jointe à la pâleur de la flamme, caractérise l'hydrogène. Quand on enflamme de l'hydrogène, il se produit

une faible détonation; elle devient très-forte, si l'on enflamme un mélange d'oxygène et d'hydrogène, et surtout si ce mélange est fait dans le rapport de 2 volumes d'hydrogène et de 1 volume d'oxygène. Cette combinaison a lieu vers 300°; la détonation est tellement violente que le flacon est brisé d'ordinaire lorsque son ouverture est étroite. Aussi doit-on avoir toujours la précaution de l'entourer d'un linge replié plusieurs fois sur lui-même.

La détonation est due à une double cause. La chaleur produite par la combinaison est tellement intense, que les gaz sont dilatés dans une proportion très-considérable et projetés en partie hors du flacon. Presque au même moment, l'eau produite se condense à l'état liquide, en occupant un volume presque insensible si on le compare à celui des gaz, et alors l'air extérieur est violemment aspiré dans le flacon. Ces deux chocs en sens inverse produisent deux bruits, mais ils sont si rapprochés que l'oreille n'en perçoit qu'un seul.



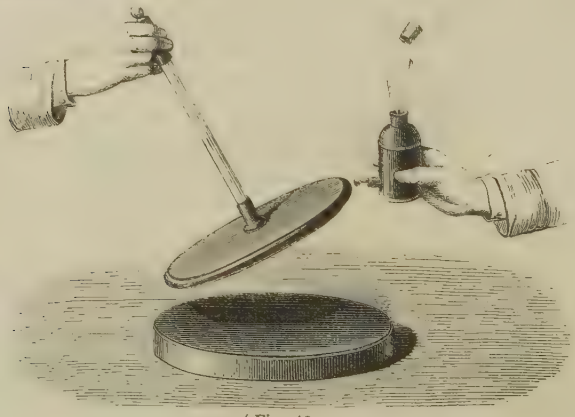
(Fig. 41.)

137. **Harmonica chimique.** — Cette détonation explique ce qui se passe dans un petit appareil, nommé l'*harmonica chimique,* qui consiste en un vase producteur d'hydrogène, dans lequel le tube abducteur, au lieu d'être recourbé, est droit et effilé (*fig.* 41). Si on enflamme l'hydrogène et qu'on fasse pénétrer peu à peu la flamme dans un tube en verre, en abaissant celui-ci avec beaucoup de lenteur, on voit la flamme se rétrécir et s'animer d'un mouvement vibratoire, qui est rendu manifeste par son agitation et la production de dentelures sur ses bords. Au même instant, on entend un son, le plus souvent assez désagréable. La cause du son est la suivante : chaque

bulle d'air qui arrive au contact du jet d'hydrogène, en entraîne un peu et s'y combine avec une faible détonation, à une faible distance de la pointe effilée. Le phénomène se reproduit d'une façon intermittente, mais dans des intervalles de temps si rapprochés, que les bruits de ces diverses détonations se soudent entre eux, et forment un son continu qui varie avec le calibre du tube.

Dans cette expérience, comme dans toutes celles d'ailleurs où l'on agit sur l'hydrogène, il est essentiel de n'enflammer le gaz que lorsque l'air a été entièrement expulsé de l'appareil ; sans quoi, le mélange qui est dans l'intérieur détonerait et briserait le vase, ou du moins ferait partir les tubes qui le ferment.

138. **Autres circonstances dans lesquelles l'hydrogène et l'oxygène s'unissent.** — Nous avons fait voir que la combinaison de l'oxygène et de l'hydrogène s'opère, non-seulement quand on en approche un corps enflammé, mais encore, 1° quand on dirige une étincelle électrique dans ces gaz (64) (*fig.* 42), 2° quand on



(Fig. 42.

les comprime brusquement (66), ou 3° quand on introduit dans leur mélange du noir de platine ou du platine spongieux, connu sous le nom de mousse de platine (67). Nous avons montré pareillement que la combinaison s'opère, dans ces circonstances, parce qu'on amène en définitive, par ces divers moyens, un

point du mélange à la température nécessaire pour que la combinaison ait lieu.

La chaleur produite dans la combustion de l'hydrogène est la plus haute que nous puissions produire : M. Deville l'a évaluée à 2500°.

139. **Chalumeaux à gaz oxygène et hydrogène.** — On nomme chalumeaux à gaz oxygène et hydrogène, les appareils au moyen desquels on se procure cette haute température.

*Chalumeau Newmann.* Jusqu'à ces dernières années, on faisait usage de l'appareil Newmann, qui consiste en un vase de laiton à parois extrêmement résistantes, surmonté d'une pompe aspirante et foulante (*fig.* 43).

Fig. 43.)

Pour le remplir, on aspire alternativement, dans des gazomètres, un volume d'oxygène et 2 volumes d'hydrogène, et on comprime ces gaz dans le réservoir.

Pour s'en servir, on ouvre un robinet, placé sur un tube latéral terminé par un ajustage en platine. Il sort un jet violent de mélange gazeux; on l'enflamme et on y place les corps à chauffer. Il n'y a rien à craindre dans les premiers instants, parce que les gaz s'échappent avec une rapidité telle, qu'ils ne

s'enflamment même que difficilement, mais au bout d'un certain temps, le tube s'échauffe et la flamme peut rétrograder dans l'appareil, ce qui amène tout au moins la fin brusque de l'expérience, et ce qui peut, à la rigueur, causer la rupture de l'appareil, s'il n'est pas assez résistant.

On écarte à peu près cette chance d'accident en plaçant dans le tube latéral 150 à 200 toiles métalliques qui, refroidissant la flamme, l'empêchent de rétrograder dans le réservoir; mais il est préférable de recourir à l'appareil suivant.

*Chalumeau à gaz séparés.* On évite tout danger en faisant usage de deux gazomètres séparés, et en ne réunissant les gaz qu'au point même où on veut les faire réagir.

Voici le chalumeau dont se sert M. H. Sainte-Claire Deville (*fig.* 44).

(Fig. 44.)

L'oxygène et l'hydrogène arrivent séparément de leurs gazomètres, par les tubes O et H.

L'oxygène pénètre dans un tube intérieur en caoutchouc OO et se rend dans un tube en cuivre O'A.

L'hydrogène se répand dans une garniture en cuivre C, puis dans un tube en caoutchouc qui entoure le tube OO', de sorte qu'il ne se mêle à l'oxygène qu'au point O'. La flamme ne peut évidemment rétrograder au delà de ce point.

On commence par donner de l'hydrogène en ouvrant le robinet H et on l'enflamme. On ouvre alors le robinet O, jusqu'à ce qu'on ait une flamme très-faible, brûlant sans bruit.

L'or, l'argent fondent et se volatilisent avec rapidité dans cette flamme; le zinc et le fer s'y oxydent avec énergie en produisant des phénomènes d'incandescence remarquables; le platine, qui résiste aux plus hautes températures de nos foyers,

y fond en masses considérables en répandant une lueur éblouissante.

Ce chalumeau est devenu, entre les mains de M. Deville, un instrument d'une haute utilité, au moyen duquel il a fondu les substances les plus réfractaires, et notamment le platine et les métaux qui l'accompagnent. La difficulté principale consistait à trouver des vases susceptibles de résister, sans se fondre ou se briser, à ces températures excessives. M. Deville y est arrivé, en substituant aux vases d'argile, des vases en chaux qu'on fabrique au moment d'en faire usage, en creusant des fragments de chaux maigre.

Si l'on place une pointe de craie dans la flamme du mélange d'oxygène et d'hydrogène, qui est à peine visible, on obtient une lumière, qui peut être comparée, comme éclat, à celles du soleil et de la pile, et qu'on nomme la *lumière de Drummond*, du nom du savant qui le premier a réalisé cette expérience.

L'hydrogène ne s'unit pas seulement à l'oxygène; il se combine à tous les métalloïdes pour former des composés du plus haut intérêt, qui seront étudiés, chacun en leur place.

140. **Équivalent de l'hydrogène.** — On prend en général, aujourd'hui, 1 d'hydrogène pour unité et pour point de départ des équivalents (74). Il est 12,50, par rapport à 100 d'oxygène pris pour unité.

On a fixé le rapport de 12,50 à 100, ou de 1 à 8 que présentent ces équivalents, en déterminant la composition de l'eau, qu'on considère comme formée par un équivalent d'oxygène et d'hydrogène (87) (157).

**État naturel.** — L'hydrogène se dégage quelquefois pendant les éruptions volcaniques. On le trouve dans le mélange gazeux qui s'échappe du sol de la Toscane, duquel on retire l'acide borique.

Combiné avec l'oxygène, il forme l'eau; uni au carbone, à l'oxygène et à l'azote, il constitue les matières végétales et les matières animales.

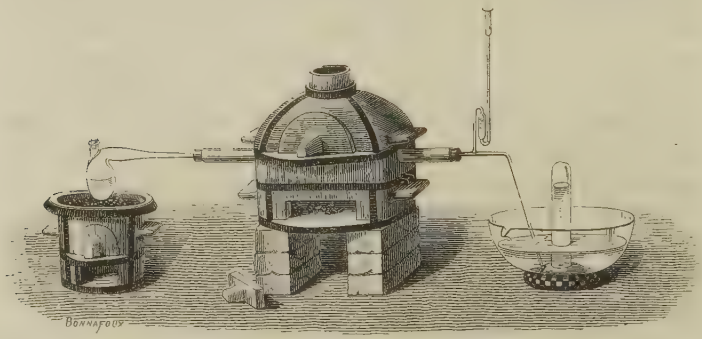
141. **Préparation. Principes.** — C'est toujours de l'eau qu'on extrait l'hydrogène. On pourrait le retirer de l'eau, en

décomposant ce liquide par la pile (154) ou par un métal, tel que le potassium et le sodium qui le détruisent à froid ; mais ces moyens coûtent trop cher, et le second est même dangereux dans son exécution.

On a cherché à l'en extraire par le charbon. Malheureusement, l'hydrogène obtenu contient de l'oxyde de carbone et de l'acide carbonique et l'on ne peut se débarrasser du premier de ces gaz.

On décompose toujours l'eau par le fer ou le zinc. On opère soit à la chaleur rouge avec de l'eau pure, soit à froid avec de l'eau aiguisée d'un acide.

C'est Lavoisier qui a fait connaître le procédé de préparation, par la décomposition de l'eau au moyen du fer rouge (*fig.* 45).




(Fig. 45.)

L'appareil usité se compose d'une cornue en verre contenant de l'eau, d'un tube de porcelaine ou de fer renfermant des paquets de fils de fer et d'un tube abducteur se rendant dans une terrine pleine d'eau.

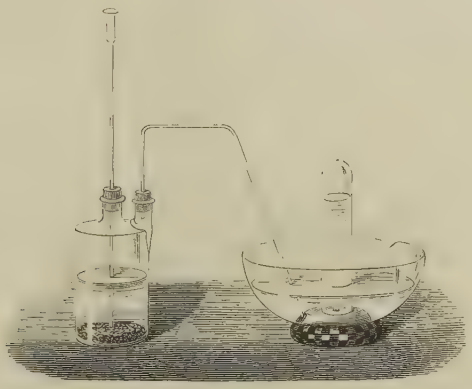
Quand le tube est rouge, on porte l'eau à l'ébullition. La vapeur est décomposée par le métal, qui se change en un oxyde dont la formule est $Fe^3O^4$ et l'hydrogène se dégage :

$$3Fe + 4HO = Fe^3O^4 + 4H.$$

Ce procédé est plus dispendieux et beaucoup moins rapide que le suivant.

142. **Moyen ordinaire de préparation. Marche de l'opé-**

**ration.** — L'opération s'exécute dans un flacon de verre tubulé (*fig.* 46).



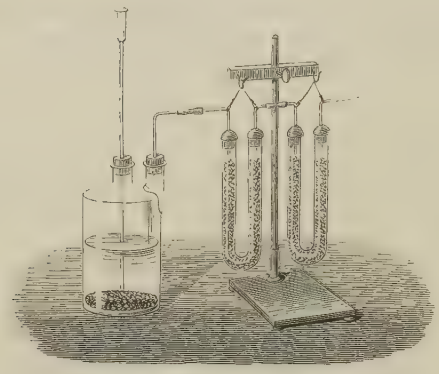
(Fig. 46.)

On place dans le flacon 150 à 200 gr. de zinc, en petites lames ou mieux en grenaille, et 600 à 700 grammes d'eau. A la tubulure latérale est adapté un bouchon, qui donne passage à un tube recourbé par lequel le gaz est conduit dans une terrine pleine d'eau. L'ouverture centrale porte un tube à entonnoir par lequel on verse peu à peu de l'acide sulfurique du commerce. Il se déclare aussitôt une effervescence due au dégagement d'hydrogène. On le règle par des additions convenables d'acide.

On laisse perdre deux litres environ de gaz, pour purger l'appareil de l'air qu'il contenait, et on recueille ensuite l'hydrogène par les moyens ordinaires.

Un vase à goulot un peu large peut remplacer le flacon précédent; on perce deux trous dans le bouchon. Faute de zinc, on emploie le fer en fils, en copeaux ou en grenaille.

143. **Purification.** — Le zinc et le fer du commerce contiennent du carbone, du soufre, du phosphore, de l'arsenic ou une partie de ces corps. L'hydrogène naissant les attaque et les change en carbures, en sulfure, en phosphure, et en arséniure d'hydrogène gazeux qui souillent la pureté du gaz (*fig.* 47). On s'en débarrasse en le forçant à traverser deux tubes en U



(Fig. 47.)

contenant : le premier, de la potasse qui retient les deux premiers composés, le second, de la pierre ponce imprégnée de bichlorure de mercure ou de sulfate d'argent, qui fixe le phosphore et l'arsenic.

On peut obtenir, il est vrai, le zinc, débarrassé des matières précédentes, mais, chose singulière, ce métal n'est pas attaqué par l'eau acide. Il suffit, pour le rendre attaquable, de le toucher avec un métal plus électro-négatif que lui, comme du cuivre, du platine. Il se forme alors une pile : l'élément électro-positif est le zinc sur lequel se fixe l'oxygène ; l'hydrogène se dégage sur l'autre métal.

On obtient le même effet en ajoutant à l'eau acide quelques gouttes d'une dissolution de cuivre, de platine, etc.

144. **Théorie de la réaction.** — Les produits sont au nombre de deux : l'hydrogène et le sulfate d'oxyde de zinc. L'hydrogène provient de l'eau, puisque le zinc est un corps simple et que l'acide sulfurique $SO^3$ ne contient pas d'hydrogène. L'oxygène de l'eau décomposée se porte sur le zinc et forme de l'oxyde de zinc qui s'unit à l'acide sulfurique. Cet acide ne fournit pas d'oxygène au zinc, car l'expérience montre que tout l'acide sulfurique consommé se retrouve à l'état de sulfate de zinc. On explique cette réaction de la façon suivante :

$$Zn + S\,O^3\,H\,O = Zn\,O, S\,O^3 + H.$$

Le zinc seul ne décomposerait pas l'eau, parce qu'il n'a qu'une affinité faible pour l'oxygène; mais cette affinité se trouve exaltée par la présence d'un acide, parce que l'oxyde de zinc est basique et que l'acide sulfurique a une grande tendance à saturer les bases. Il prédispose le zinc à s'unir à l'oxygène; de là le nom d'*affinité prédisposante,* donné à cette force dans les conditions précédentes.

Cette explication n'est pas à l'abri de reproche, car nous venons de voir que le zinc pur ne décompose pas l'eau sensiblement, en présence de l'acide sulfurique pur.

Les quantités de matières réagissantes et produites se déduiront sans difficulté de l'égalité :

$$\begin{array}{cccccc} Zn & + & SO^3,HO & = & ZnO,SO^3 & + & H \\ 33 & & 40+9 & & 41+40 & & +\ I. \end{array}$$

Supposons qu'on emploie 200 grammes de zinc.

1° Ils fournissent 6 grammes ou 67 litres d'hydrogène :

$$\frac{33\text{ gr.}}{1\text{ g.}} = \frac{200\text{ gr.}}{x = 6:}$$

$$\frac{6\text{ gr. }000}{0\text{ gr. }089} = 67\text{ litres, }4;$$

2° Ces 200 grammes de zinc exigent 297 grammes d'acide sulfurique monohydraté :

$$\frac{33}{49} = \frac{200}{y = 297;}$$

3° Ils forment, en même temps que 67 litres d'hydrogène, 491 grammes de sulfate de zinc :

$$\frac{33}{81} = \frac{200}{z = 491.}$$

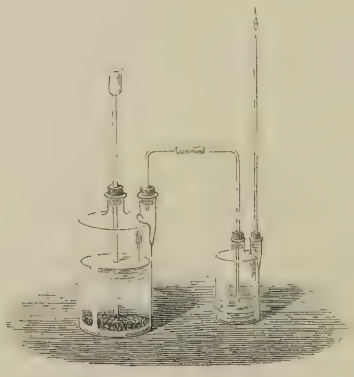
145. **Emploi de l'hydrogène dans les laboratoires.** — L'hydrogène joue un rôle très-important dans les laboratoires, comme agent réducteur, c'est-à-dire pour enlever aux composés oxygénés, chlorés, sulfurés, etc., l'oxygène, le chlore, le soufre, etc., parce qu'il a une grande tendance à s'unir non-seulement à l'oxygène, pour former de l'eau, mais encore au chlore, au soufre et en général aux métalloïdes, pour former

des composés stables, l'acide chlorhydrique, l'acide sulfhydrique, etc.

146. **Emploi pour l'éclairage.** — On a fait un grand nombre de tentatives pour appliquer l'hydrogène à l'éclairage. Passy, à la porte de Paris, a été longtemps éclairé par ce moyen.

L'hydrogène se rendait dans un bec cylyndrique, surmonté par un réseau de fils fins de platine, qui se trouvaient ainsi portés au rouge dans la flamme et la rendaient très-brillante. On a renoncé à ce système parce que les fils devenaient cassants et ne tardaient pas à se désagréger et à se briser.

On a tenté aussi de rendre l'hydrogène éclairant, en le saturant de carbures d'hydrogène (*fig.* 48).



(Fig. 48.)

L'expérience réussit très-bien en petit, si l'on fait passer de l'hydrogène dans un flacon renfermant de la benzine et qu'on enflamme le gaz. Il brûle avec une flamme blanche et éclairante, en raison du carbone porté au rouge qu'il contient.

L'éclairage des rues, par ce moyen, donnerait des résultats très-variables ; pendant les chaleurs, le gaz serait éclairant, mais pendant les froids, il le serait à peine, parce que les carbures d'hydrogène, qui sont très-liquéfiables, se condenseraient dans les tuyaux de conduite.

L'emploi de l'hydrogène pour l'éclairage des lieux habités n'est pas possible, parce que la préparation économique

de ce gaz ne peut être réalisée que par la décomposition de l'eau par le charbon, et qu'alors il contient toujours de très-fortes proportions d'acide carbonique et d'oxyde de carbone.

Le premier de ces gaz n'a que l'inconvénient de diminuer le pouvoir éclairant, mais le second est très-vénéneux, et le danger qu'il présente est d'autant plus grand, qu'il est sans odeur, et, par suite, que rien n'avertit d'une fuite dans les tuyaux ou dans les appareils.

147. **Emploi du mélange d'oxygène et d'hydrogène.** — La chaleur, dégagée dans la combinaison de l'oxygène et de l'hydrogène, a été utilisée par M. H. Sainte-Claire Deville, pour fondre les corps les plus réfractaires, par MM. H. Sainte-Claire Deville et Debray, pour modifier complétement la métallurgie de platine, et par M. Desbassyns de Richmond, pour opérer la soudure des métaux au moyen de ces métaux eux-mêmes coulés sur les deux surfaces à réunir.

Cette soudure, faite sans le secours d'aucun métal étranger, comme le sont des soudures ordinaires, se nomme *soudure autogène*.

On fait un fréquent usage de ce moyen, pour la soudure des lames de plomb qui servent de parois aux chambres dans lesquelles on fabrique l'acide sulfurique.

On se sert aussi de la combustion de l'hydrogène par l'oxygène de l'air, sous l'influence de la mousse de platine, dans un petit briquet que chacun connaît (*fig.* 49).

(Fig. 49.)

On introduit dans un vase en verre D, contenant de l'eau acidulée par l'acide sulfurique, une cloche renversée, fixée à un couvercle en laiton ; dans cette cloche est suspendu un morceau de zinc A.

Ce métal dégage de l'hydrogène qui déprime la liqueur acide, de sorte que le zinc est bientôt soustrait à son action.

Si on presse sur la tige O, l'hy-

drogène s'échappe par la pointe effilée de la monture C, jaillit sur la mousse de platine placée dans un support B, la porte au rouge et prend feu. La mèche d'une petite lampe à huile se trouve alors dans ce jet enflammé et s'allume.

Si l'on enlève le doigt de dessus la tige O, l'appareil reprend sa position première, et le gaz cesse de se dégager. De nouvel hydrogène se reforme, de sorte que l'appareil peut, au bout de quelques instants, fonctionner de nouveau.

# COMBINAISONS DE L'HYDROGÈNE AVEC L'OXYGÈNE.

L'hydrogène forme avec l'oxygène deux composés :

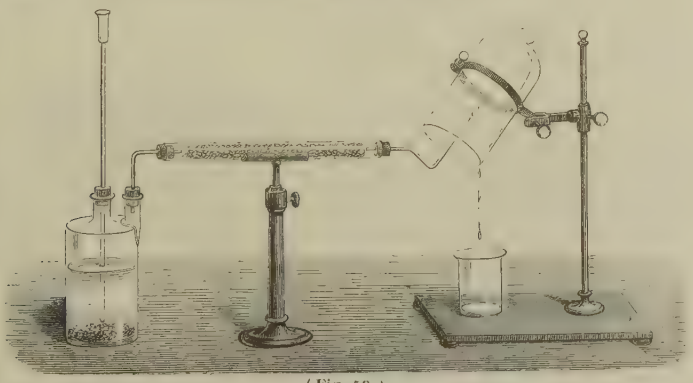
le protoxyde HO, ou l'eau,
le bioxyde $HO^2$, ou l'eau oxygénée.

## PROTOXYDE D'HYDROGÈNE OU EAU.

HO = 9

| | Composition centésimale | H = 1 | O = 100 | Composition en volumes |
|---|---|---|---|---|
| H = | 11,11 | 1 | 12,50 | 2 |
| O = | 88,89 | 8 | 100,00 | 1 |
| HO = | 100,00 | 9 | 112,50 | 2 |

148. **Nature de l'eau. Historique.** — L'eau est formée d'oxygène et d'hydrogène. On le prouve en brûlant sous une cloche du gaz hydrogène desséché; au bout de quelques instants, l'eau ruisselle sur ses parois (*fig.* 50).



(Fig. 50.)

* L'eau était un des quatre éléments d'Aristote. Il paraît probable que les anciens n'avaient pas en vue de représenter par ce mot la simplicité de sa nature, et que c'est au moyen âge qu'on a donné cette interprétation à la doctrine des quatre éléments. Les anciens se proposaient seulement de peindre l'état des diverses substances, en personnifiant les gaz par l'air, les liquides par l'eau, les solides par la terre, et les fluides impondérables par le feu.

Quoi qu'il en soit, à la fin du dix-huitième siècle, Macquer[1] écrivait : « Nous admettrons à présent, comme principes de tous les composés, les quatre éléments, le feu, l'air, l'eau et la terre. » Aussi, la découverte de la composition de l'eau n'a-t-elle été reconnue qu'après huit années de discussion (1776-1784) entre les hommes les plus éminents : Cavendish, Watt, Lavoisier, Priestley, Monge, Laplace, etc.

Dès 1776, Macquer et Sigaud Lafond en France, Waltire en Angleterre, constatèrent que l'air inflammable (hydrogène) produit de l'eau en brûlant.

En 1781, Cavendish reprit ces expériences, en substituant à l'air, l'air déphlogistiqué (oxygène), et il reconnut qu'on obtenait l'eau, mais il ne se rendit pas compte de sa formation.

Priestley répéta les mêmes expériences et n'en trouva pas davantage l'explication.

Le célèbre Watt suivait tous ces travaux avec le plus vif intérêt, et ce fut lui qui émit le premier l'idée de la composition de l'eau, dans une lettre qu'il écrivit à Priestley, le 26 avril 1783.

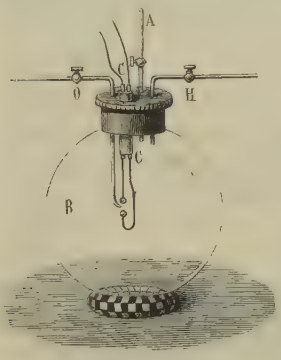
Cavendish, dans un second mémoire (1784), prouva d'une façon incontestable qu'en prenant des quantités convenables d'air déphlogistiqué (oxygène) et d'air inflammable (hydrogène), on les transforme complétement en eau. Mais, pas plus que Watt, il ne se rendit un compte exact des rapports qui lient l'oxygène, l'hydrogène et l'eau, car il dit : « Il paraît naturel « de penser que l'air déphlogistiqué (oxygène) est seulement « de l'eau privée de son phlogistique, et que l'air inflammable

[1] Chimiste connu de l'époque.

« est de l'eau phlogistiquée ou même du pur phlogistique, « mais très-probablement le premier ».

*149. **Premières déterminations qualitatives et quantitatives.** — Dans la même année (1783) où Watt découvrit la composition de l'eau, mais au mois de juin, c'est-à-dire postérieurement à la lettre de Watt à Priestley, Lavoisier et Laplace à Paris, Monge à Mézières, où il était professeur à l'école du Génie, exécutèrent la synthèse de l'eau dans des ballons fermés, par la combinaison de l'oxygène et de l'hydrogène sous l'influence de l'étincelle électrique, et leurs expériences, faites avec le plus grand soin, démontrèrent sans réplique : 1° que l'eau était composée, 2° qu'elle n'est formée que d'hydrogène et d'oxygène. Ils trouvèrent qu'elle contient environ 192 volumes d'hydrogène pour 100 volumes d'oxygène.

Leur appareil se composait d'un grand ballon en verre, entouré d'un grillage métallique, percé d'une large ouverture dans laquelle s'engageaient deux tiges en cuivre et trois tubes en verre (*fig.* 51).



(Fig. 51.)

L'un des tubes, mis en communication avec une machine pneumatique, servait à faire le vide dans le ballon. Quand le vide était opéré, on remplissait le vase d'oxygène, en ouvrant le robinet du tube H qui était en communication avec un gazomètre rempli de ce gaz; puis on faisait arriver de l'hydrogène, bulle à bulle, par le tube O.

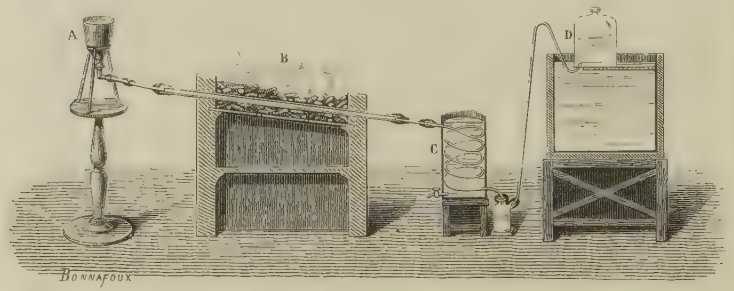
Les deux tiges en cuivre étaient isolées l'une de l'autre et de la garniture métallique du ballon. Elles se terminaient au centre, par deux boules placées à un millimètre environ.

L'une des tiges était fixée à la machine électrique et l'autre communiquait avec le sol; par ce moyen, on pouvait faire jaillir dans le ballon un nombre indéfini d'étincelles. Ces étincelles enflammaient l'hydrogène, au fur et à mesure de son arrivée

dans le ballon, de sorte qu'il n'y avait pas de détonation redoutable possible. L'hydrogène brûlait aux dépens de l'oxygène tenu toujours en excès, et la formation de l'eau se continuait tant qu'il y avait du gaz dans les gazomètres.

Le grand mérite des chimistes français est donc d'avoir donné l'explication vraie du phénomène, en écartant toutes les interprétations erronées auxquelles conduisait la théorie du phlogistique.

Lavoisier et Meunier vérifièrent cette composition, par l'analyse, dans l'appareil suivant (*fig.* 52) :




(Fig. 52.)

De l'eau, pesée avec grand soin, introduite dans l'entonnoir A muni d'un robinet, coulait à goutte à goutte dans un tube de fer (ou de cuivre dans quelques expériences) B, contenant du fer et chauffé au rouge. L'eau, décomposée par ce métal, se condensait dans un serpentin et tombait dans un flacon, de sorte qu'on connaissait le poids de l'eau décomposée ; l'hydrogène produit était recueilli dans une cloche pleine d'eau.

Fourcroy, Vauquelin et Séguin reprirent la synthèse de l'eau et en formèrent 12 onces ; leurs expériences vérifièrent les précédentes au point de vue général, car ils trouvèrent que l'eau était formée de 100ᵛ d'oxygène et de 205ᵛ d'hydrogène ; mais ils opérèrent, comme leurs devanciers, avec des gaz humides, et ils ne virent, pas plus qu'eux, le rapport simple qui existe entre les volumes de l'oxygène et de l'hydrogène.

Cet honneur fut réservé à Gay-Lussac et à de Humboldt, qui

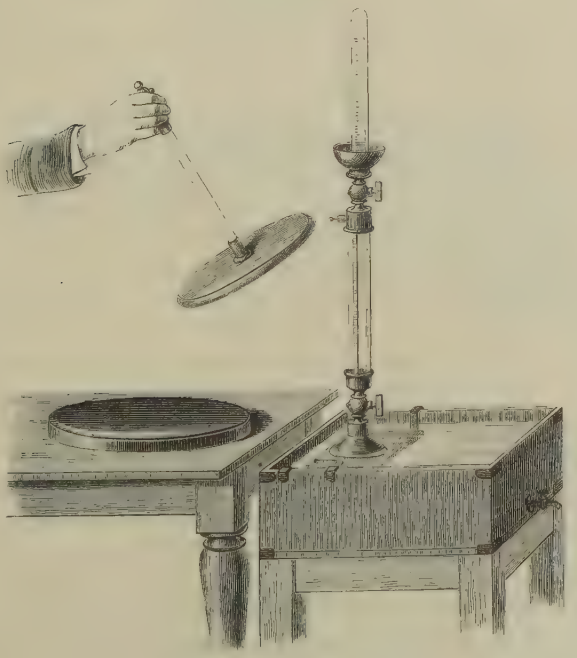
découvrirent ce fait, en 1804, par l'emploi de la méthode eudiométrique.

150. **Eudiomètres.** — On désigne sous le nom d'*eudiomètre* un tube en verre très-épais, disposé de telle façon qu'on puisse y faire passer une ou plusieurs étincelles électriques, pour opérer la combustion des gaz.

Les produits et les résidus de la combustion se retrouvent dans l'eudiomètre et servent à vérifier les résultats auxquels elle a conduit.

Il y a diverses sortes d'eudiomètres.

151. 1° **Eudiomètre de Volta.** — Il consiste en un tube de verre épais, terminé à ses deux extrémités par une monture en laiton, munie d'un robinet et d'une cuvette du même métal (*fig.* 53).



(Fig. 53.)

Dans la monture supérieure, est percée une ouverture latérale, où passe une petite tige en laiton, isolée par un enduit de cire à cacheter et un tube de verre. La cuvette supérieure porte un pas de vis qui permet d'y fixer un tube gradué.

On commence par remplir l'eudiomètre d'eau, en le plongeant dans une cuve profonde, après avoir ouvert les deux robinets; puis on ferme le robinet supérieur et on place l'appareil sur la planchette de la cuve à eau.

On y introduit successivement 100 volumes d'oxygène et 200 volumes d'hydrogène, au moyen du tube gradué, on visse ensuite ce tube dans la cuvette, et on fait jaillir une étincelle électrique dans l'eudiomètre, à l'aide d'une machine électrique, d'un électrophore, ou d'une bouteille de Leyde.

Un éclair sillonne le mélange et la combinaison est instantanée. On ouvre aussitôt le robinet supérieur; si l'opération a été bien faite, le résidu gazeux est insignifiant.

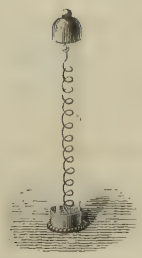
Théoriquement, il devrait être nul; mais pratiquement, il existe toujours, parce qu'au moment de la détonation, le vide s'opérant dans l'eudiomètre enlève à l'eau une partie de l'oxygène et de l'azote qui y sont dissous.

Cet eudiomètre est un appareil peu exact, qui convient surtout pour les démonstrations dans les cours. Au lieu de mesurer les gaz dans le tube gradué, on se sert le plus souvent d'une petite jange en verre, munie, à la partie inférieure, d'une monture dans laquelle peut glisser une plaque de laiton, pleine dans une de ses moitiés et percée, dans l'autre, d'une ouverture ayant le même diamètre que l'intérieur de la jauge (*fig.* 54).

(Fig. 54.)

On la remplit d'oxygène, on ferme la plaque et on retourne la jauge, pour chasser l'excès de gaz qui se loge dans la partie de la monture qui est au delà de la plaque. La jauge est remise dans sa position première et ouverte de nouveau. L'oxygène qu'elle contient est transvasé dans l'eudiomètre. On répète deux fois cette manœuvre avec de l'hydrogène, et l'on a, dans l'eudiomètre, deux volumes de ce dernier gaz pour un volume du premier.

152. 2°. **Eudiomètre à mercure de Gay-Lussac.** — C'est un tube en verre fort, traversé à sa partie supérieure par une tige

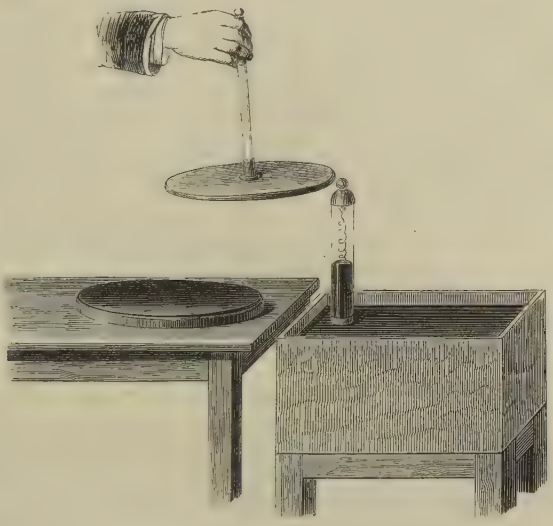


(Fig. 55.)

en fer mastiquée avec soin, et muni, à sa partie inférieure, d'une monture en fer à vis qui se ferme par un couvercle du même métal (*fig.* 55).

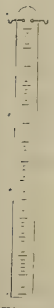
On y introduit les gaz mesurés avec soin, puis une spirale en fer munie d'une boule à sa partie supérieure, qui approche de la monture métallique sans la toucher et qui repose en bas sur le couvercle.

L'appareil étant fermé, on fait passer l'étin-



(Fig. 56.)

celle électrique (*fig.* 56). Le volume reste le même, mais dès qu'on débouche le couvercle, le mercure remplit entièrement l'eudiomètre, si l'on a employé précisément deux volumes d'hydrogène pour un volume d'oxygène.

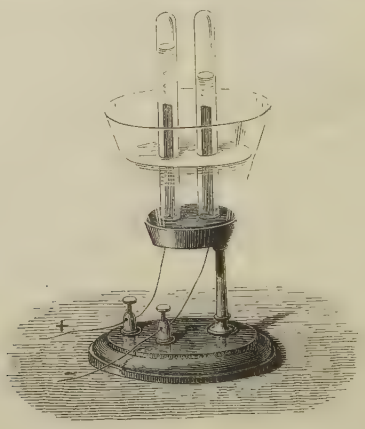


(Fig. 57.)

153. 3° **Eudiomètre de Mitscherlich.** — M. Mitscherlich a fait connaître un eudiomètre plus simple encore; c'est un petit tube gradué, dans les parois duquel sont soudés deux fils de platine ayant leurs extrémités très-voisines l'une de l'autre (*fig.* 57).

154. **Analyse de l'eau par la pile.** — Nicholson et Carlisle décomposèrent l'eau, en 1800, sous l'influence du courant électrique, mais leur appareil était peu perfectionné et ne les conduisit pas à la composition exacte de l'eau.

Aujourd'hui, l'expérience se fait dans un *voltamètre* (*fig.* 58), vase en verre dont le fond est percé et traversé par deux lames de platine, isolées avec soin l'une de l'autre par du mastic.



(Fig. 58.)

Chacune de ces lames se termine par un fil qu'on met en communication avec l'un des pôles d'une pile. Six éléments Bunsen fournissent une décomposition rapide.

Si on place de l'eau pure dans le voltamètre, la séparation des éléments de l'eau n'a pas lieu, parce que ce liquide n'est pas conducteur de l'électricité ; mais la décomposition commence, dès qu'on ajoute à l'eau quelques gouttes d'acide sulfurique, d'un sel, ou de tout autre liquide conducteur. On emploie en général l'acide sulfurique, parce qu'il n'est pas décomposé par le courant.

On recouvre les lames de deux éprouvettes graduées. Le volume du gaz, qui se dégage au pôle négatif, est double de celui qui se recueille au pôle positif. Le premier est l'hydrogène : on le reconnaît à sa combustibilité. Le second est l'oxygène :

il rallume les corps présentant encore quelques points en ignition.

Ce mode d'analyse de l'eau est peu exact, parce que l'oxygène et l'hydrogène sont solubles, et inégalement solubles dans l'eau ; parce qu'il se forme un peu d'eau oxygénée, et enfin parce qu'il se produit un phénomène connu en physique sous le nom de *polarisation des électrodes*, qui amène la condensation d'une partie des gaz dégagés sur la surface des lames de platine.

155. **Composition de l'eau.** — 1° 2 volumes d'hydrogène s'unissent à 1 volume d'oxygène, et d'après la définition donnée (104), l'équivalent en volumes de l'hydrogène est 2 volumes, par rapport à l'équivalent de l'oxygène, qui est 1 volume.

2° Deux volumes d'eau résultent de l'union de ces trois volumes. En effet, les poids de 1 volume d'oxygène et de 2 volumes d'hydrogène, dans les conditions normales, sont entre eux comme la densité de l'oxygène 1,105, et le double de la densité de l'hydrogène, $0{,}138 = 2 \times 0{,}069$.

Plus simplement, un volume d'air pesant 1,000,

| | |
|---|---|
| 1 volume d'oxygène pèse | 1,105 |
| 2 volumes d'hydrogène pèsent | 0,138 |
| | 1,243 |

Or, cette somme est sensiblement le double du nombre 0,622, qui représente la densité de la vapeur d'eau, ou le poids d'un volume d'eau; par conséquent, 2 volumes d'hydrogène s'unissent à 1 volume d'oxygène, pour former 2 volumes de vapeur d'eau.

Il y a donc condensation d'un tiers, et l'équivalent de l'eau en volumes est 2 volumes.

3° L'équivalent en poids de l'oxygène, par rapport à 1 d'hydrogène, est donné (105) par la proportion :

$$\frac{2 \times 0{,}069}{1.105} = \frac{1}{x}$$

$$x = \frac{1.105}{2 \times 0{,}069} = 8.$$

4° Si on adopte 100 d'oxygène pour point de départ des

équivalents, l'équivalent en poids de l'hydrogène se tire de la proportion :

$$\frac{1.105}{2 \times 0{,}069} = \frac{100}{y}$$

$$y = 12.50.$$

5° L'équivalent de l'eau, par rapport à 1 d'hydrogène, est 9, ou 112, 50 est l'équivalent de l'eau par rapport à 100 d'oxygène.

156. **Synthèse de l'eau par les poids.** — La connaissance de la composition exacte de l'eau est une notion trop importante pour qu'on s'en soit tenu à ces procédés, basés sur la mesure des volumes de l'hydrogène et de l'oxygène. La plus légère erreur, dans la lecture de ces volumes, sur la densité de ces gaz, sur la valeur des corrections nécessaires pour ramener ces volumes aux conditions normales de température et de pression, peut altérer sensiblement le rapport des poids de ces deux corps.

Ainsi, à l'époque où M. Dumas a déterminé la composition de l'eau par les poids, on admettait le nombre 1.1026 pour la densité de l'oxygène, et on hésitait entre les nombres 0,0688 et 0,0687 pour la densité de l'hydrogène.

Les nombres donnés plus haut sont ceux qui ont été déduits d'expériences plus récentes.

Berzélius et Dulong d'abord, M. Dumas ensuite, ont déterminé directement la composition de l'eau par une méthode pondérale dont voici le principe : on dirige un courant de gaz hydrogène pur sur de l'oxyde de cuivre pesé; il se forme de l'eau et du cuivre,

$$CuO + H = HO + Cu.$$

On recueille cette eau et on détermine son poids, ainsi que celui du cuivre La perte de poids, éprouvée par le cuivre représente la quantité d'oxygène entrée dans l'eau produite; la différence entre le poids de l'eau et celui de l'oxygène fournit la quantité d'hydrogène.

157. **Procédé de M. Dumas.** — L'appareil de M. Dumas se compose d'une première partie, où l'hydrogène est purifié

et d'une seconde partie, où la réaction se passe (*fig.* 59).

*Première partie.*

A. Flacon producteur d'hydrogène contenant du zinc et de l'eau. On y fait tomber peu à peu de l'acide sulfurique, au moyen de l'entonnoir à robinet placé au-dessus.

B. Tube en U, renfermant des fragments de verre, mouillés par une dissolution de nitrate de plomb, afin de retenir l'acide sulfhydrique.

C. Tube en U, renfermant du sulfate d'argent, pour retenir l'hydrogène arsénié.

D. Tube contenant, dans la première branche, une solution de potasse concentrée et dans la seconde, de la potasse solide.

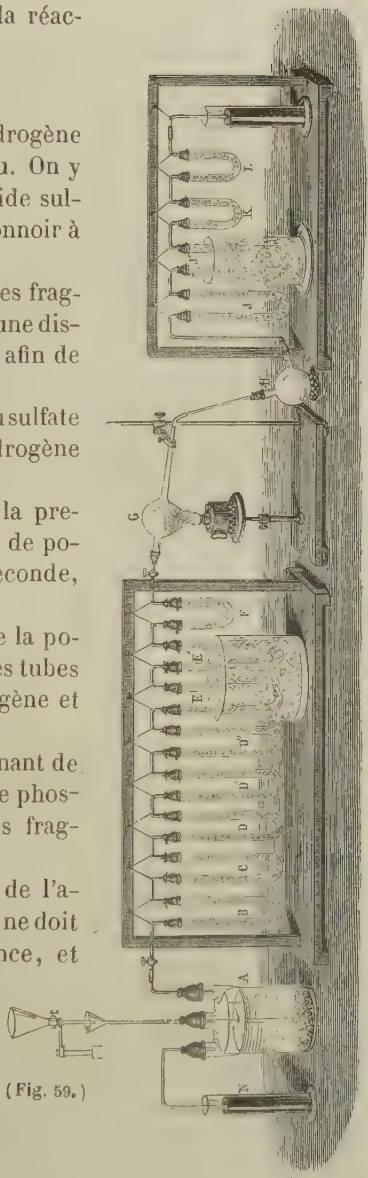
D′D″. Tubes renfermant de la potasse rougie en fragments. Ces tubes arrêtent les carbures d'hydrogène et la majeure partie de l'eau.

EE′. Tubes refroidis contenant de l'acide sulfurique ou de l'acide phosphorique, divisés par de gros fragments de pierre ponce.

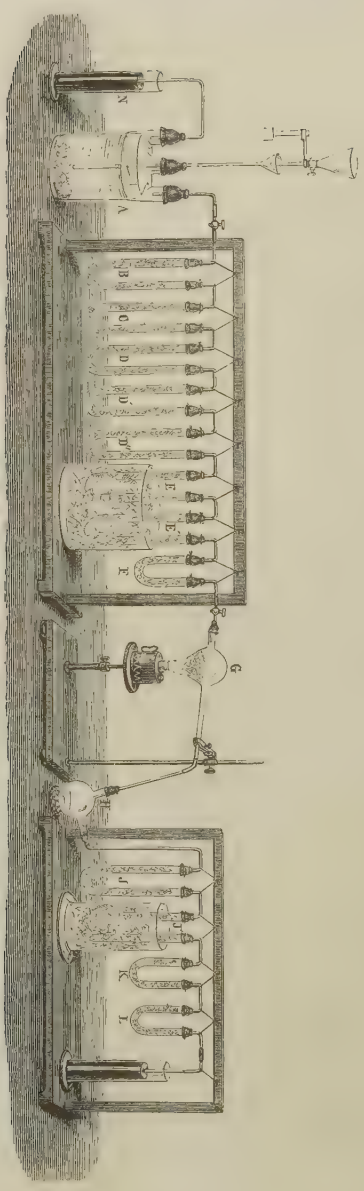
F. Tube *témoin* contenant de l'acide phosphorique. Son poids ne doit pas varier pendant l'expérience, et alors on a la preuve convaincante de la dessiccation de l'hydrogène.

*Deuxième partie.*

G. Ballon en verre très-peu fusible, muni de deux robi-



(Fig. 59.)



nets, contenant l'oxyde de cuivre.

On chauffe ce ballon au rouge, on y dirige de l'air sec pour chasser l'humidité que peut contenir l'oxyde de cuivre, on y fait le vide et on le pèse.

Ce ballon est adapté, d'un côté, à l'appareil producteur d'hydrogène, et de l'autre, à des appareils destinés à condenser l'eau produite.

Ces appareils, pesés avec soin, remplis d'air, se composent : d'un récipient en verre H,

De deux tubes en U, JJ′ contenant, le premier, de la potasse rougie au feu, le second, de la pierre ponce mêlée à de l'acide phosphorique,

D'un tube témoin K, rempli de pierre ponce mêlée à de l'acide phosphorique, dont le poids doit rester invariable.

La réduction exige 10 ou 12 heures. Quand elle est terminée, on laisse refroidir l'appareil dans le courant d'hydrogène.

Les appareils où s'est condensée l'eau, ayant été pesés pleins d'air, doivent être pesés dans les mêmes conditions. A cet effet, on enlève

le flacon A et les éprouvettes pleines de mercure qui terminent l'appareil à chaque extrémité, et on détermine une aspiration d'air sec dans l'appareil, au moyen d'un flacon aspirateur rempli d'eau. De crainte que de la vapeur d'eau, venant de l'aspirateur, ne pénètre dans le tube K, on interpose entre ce tube et l'aspirateur un tube L, contenant de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique.

On procède alors à la pesée des appareils, dont le poids a été pris avant l'opération. Le ballon G est pesé vide d'air; la diminution de son poids fournit la quantité d'oxygène qui entre dans l'eau produite; l'augmentation de poids des appareils condenseurs donne cette quantité d'eau.

M. Dumas a fait 19 expériences, dans lesquelles il a préparé plus d'un kilogramme d'eau. Il a trouvé que ce corps est formé,

de 1 d'hydrogène
et de 8 d'oxygène,

ou, en centièmes,

| | | |
|---|---|---|
| de | 11,11 | d'hydrogène |
| et de | 88,89 | d'oxygène. |
| | 100,00 | |

L'équivalent de l'hydrogène en volumes est 2 par rapport à 1 volume d'oxygène, car on a (106)

$$\frac{x}{1} = \frac{1 \times 1{,}105}{8 \times 0.069}$$

$$x = \frac{1{,}105}{8 \times 0{,}069} = 2.$$

Berzélius avait admis que l'eau était composée de

1,000 d'hydrogène
et de 8,008 d'oxygène.

158. **Résumé.** — L'eau est formée,

1° *En centièmes,*

| | |
|---|---|
| de | 11,112 d'hydrogène |
| | 88,888 d'oxygène |
| | 100,000 d'eau. |

2° *En équivalents*,

*a*. par rapport à 1 d'hydrogène :

de 1 d'hydrogène,
et de 8 d'oxygène
9 d'eau.

*b*. par rapport à 100 d'oxygène :

de 12,50 d'hydrogène,
et de 100,00 d'oxygène
112,50 d'eau.

3° *En volumes*,

de 2 volumes d'hydrogène,
et de 1 volume d'oxygène
formant 2 volumes d'eau.

## PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE L'EAU.

L'eau se rencontre dans la nature sous les trois états.

Elle est solide pendant les froids, liquide quand la température est modérée, et gazeuse quand on la chauffe à 100°, sous la pression de $0^m76$.

159. **Eau solide.** — La glace est très-dure, lorsqu'elle est à une température éloignée de son point de fusion. Ainsi, l'on a conservé le souvenir d'une fête donnée sur la Newa, du temps de Catherine la Grande; on lui bâtit un palais complétement en glace.

Lorsque la glace est à une température voisine de son point de fusion, elle devient très-fragile. Chacun sait, en effet, que l'on coupe facilement un morceau de glace, en le piquant avec une épingle. Le capitaine Scoresby, dans les intéressantes relations de ses voyages dans les mers polaires, raconte qu'il a eu fréquemment le malheur de perdre l'homme chargé de placer dans la glace des piquets pour amarrer son navire.

La transparence de la glace est souvent très-grande; dans quelques localités de Sibérie, les habitants bouchent leurs fenêtres avec des fragments de glace taillés de la grandeur des ouvertures. On les fait tenir en y versant de l'eau qui se gèle.

La réfringence de la glace est considérable : le capitaine Scoresby raconte encore que, lorsque son navire était emprisonné dans les glaces, une des grandes distractions de l'équipage était de faire des lentilles en glace et d'enflammer des corps combustibles, en y concentrant la chaleur solaire.

Il est rare d'obtenir la glace en cristaux isolés, visibles à l'œil nu ; cependant, on en rencontre quelquefois dans les mares d'eau, parce que les fragments de végétaux empêchent les glaçons de se souder. Un flocon de neige est formé par la réunion d'une foule de petits cristaux, qu'on distingue très-bien au microscope. Ce sont des prismes réguliers à 6 faces, qui se groupent en étoiles, en formant des angles de 60° et 120°. La glace cristallise donc dans le système rhomboédrique ( 45 ).

La glace occupe un volume plus considérable que l'eau qui l'a formée ; sa densité est exprimée par le nombre 0,916, ce qui revient à dire que 916 cent. cub. d'eau qui se gèle, fournissent un litre de glace.

Ce phénomène, qui est l'inverse de celui qu'on remarque d'ordinaire, est providentiel, car si la glace était plus dense que l'eau, elle tomberait au fond de nos cours d'eau et ceux-ci ne tarderaient pas à déborder. Dans ceux qui sont profonds, les chaleurs de l'été ne suffiraient pas pour fondre la glace et les inondations reparaîtraient plus fréquentes, les hivers suivants.

Si ce fait est nécessaire pour le maintien de l'ordre dans la nature, il n'en a pas moins de grands inconvénients. C'est à lui qu'il faut attribuer la destruction des végétaux herbacés pendant l'hiver, la rupture des tuyaux d'eau, qu'on n'a pas eu soin d'entourer de paille et le déchaussement rapide des pavés de nos rues.

Pendant la gelée, l'eau contenue entre les grains de sable qui joignent les pavés, se gèle et par suite se dilate ; une partie du sable sort au-dessus du niveau du pavage, et on l'enlève par le balayage. Lorsque le dégel arrive, la glace fond, et il reste un petit espace vide : si la gelée et le dégel se reproduisent plusieurs fois dans l'hiver, les pavés sont en partie disjoints et ébranlés.

Quand l'eau se solidifie, sa force d'expansion est énorme : on l'évalue à plusieurs centaines d'atmosphères ; une bombe remplie d'eau, et bouchée hermétiquement, éclate lorsque l'eau s'y change en glace. On donne, dans les cours, une idée de cette puissance d'expansion, en plaçant dans un mélange de glace et de sel un canon de pistolet ou un tube en fer forgé, plein d'eau et hermétiquement fermé par un bouchon métallique à vis. Un léger bruit et une projection du mélange frigorifique annonçent bientôt que le tube a éclaté, et lorsqu'on le retire, on le trouve percé d'une fente longitudinale.

160. **Eau liquide.** — L'eau fond, en absorbant 79 calories, à une température qu'on a prise pour le point 0° du thermomètre Réaumur et du thermomètre centigrade.

L'eau, qui est incolore en petite masse, est parfaitement bleue, lorsqu'on la voit sous une grande épaisseur dans certaines grottes d'Italie, à l'abri de toutes les causes qui altèrent sa teinte. La nuance verte ou jaunâtre, qu'elle possède d'ordinaire, tient aux végétaux et aux parties terreuses qui s'y trouvent.

L'eau est extrêmement fade ; elle est sans odeur, élastique et compressible ; cette dernière propriété a été longtemps révoquée en doute. Ce liquide, au lieu de se dilater comme les autres liquides quand sa température s'élève, se contracte jusqu'à 4° 1, point où est le maximum de densité de l'eau, que les physiciens ont choisi comme unité pour la comparaison des densités des corps liquides et solides, et auquel on a rapporté notre unité pondérale, le gramme (poids d'un centimètre d'eau à 4°1). Ce maximum de densité est une nouvelle preuve de l'ordre admirable qui existe dans la nature. Si l'eau à 0° était plus dense que l'eau à 4°, elle descendrait dans le fond des lacs et des mers, et, s'y accumulant, elle compromettrait l'existence des êtres qui y vivent.

La densité de l'eau étant représentée par 1, celle de l'air est 0,0012802, de sorte que le poids de l'eau est 781 fois plus grand que celui de l'air. (Thénard.)

L'eau possède une chaleur spécifique très-forte, exceptionnelle, si on la compare à celle des oxydes métalliques R O.

Ce fait est encore nécessaire au maintien de l'ordre dans la nature; si la chaleur spécifique de l'eau était faible, il se produirait sans cesse, à la surface de la terre, des variations brusques dans la température, qui amèneraient les désordres les plus grands dans la vie des végétaux et des animaux.

C'est pour la même raison que la chaleur latente, nécessaire à la fusion et à la vaporisation de l'eau, est très-grande.

161. **Eau en vapeur.** — L'eau entre en ébullition, sous la pression de 76 c. m., à une température qui a servi à fixer le point 100 du thermomètre. Elle absorbe 540 calories pour passer de l'état liquide à l'état gazeux. Ce point d'ébullition s'élève quand la pression augmente; il diminue quand la pression baisse. La densité de la vapeur d'eau est 0,622, celle de l'air étant 1 (1).

Lorsqu'on porte au rouge un vase métallique, comme une capsule de platine ou de cuivre, et qu'on y fait tomber de l'eau goutte à goutte, de façon à ne pas abaisser la température au-dessous de 171°, cette eau se dispose en une grosse goutte qui s'évapore à peine. Si on laisse refroidir la capsule, cette eau se vaporise instantanément, quand la température devient inférieure à 171°.

La lenteur de l'évaporation provient de ce que le liquide n'est pas à une température supérieure à 97°, ce qui tient à ce qu'il ne touche pas le fond de la capsule et qu'il en est séparé par une couche de vapeur d'eau : on peut, en effet, réaliser cette expérience dans une capsule percée de trous, sans que l'eau s'écoule.

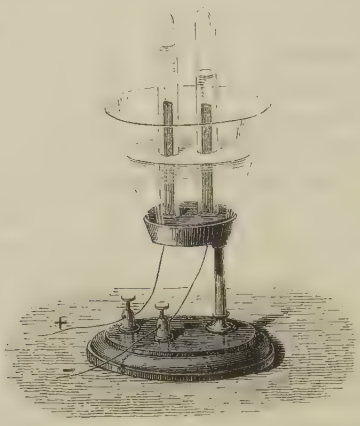
Cette propriété est d'ailleurs commune aux autres liquides.

Ces phénomènes sont connus sous le nom de phénomènes de *caléfaction* ou *d'état sphéroïdal*, en raison de la forme qu'affectent les liquides dans cette circonstance.

(1) On trouvera décrits, dans tous les traités de physique, les phénomènes qui accompagnent les changements d'état de l'eau.

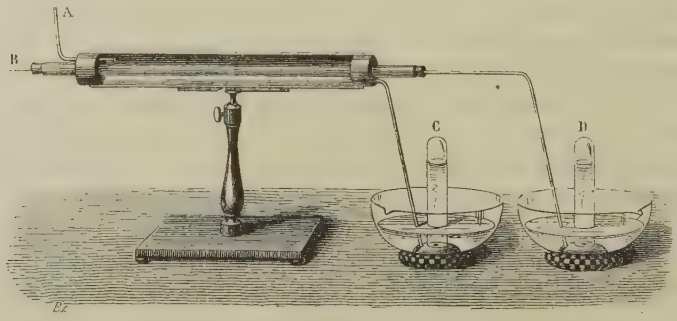
## PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

162. **Le courant électrique décompose l'eau** (*fig.* 60).



(Fig. 60.)

162 *bis*. **La chaleur amène également la destruction de l'eau.** — On avait admis, jusqu'à ces derniers jours, que l'eau ne se décompose qu'à la température de fusion du platine. M. H. Sainte-Claire Deville vient de montrer que cette décomposition s'opère vers 1,000° à 1,200° (*fig.* 61).




(Fig. 61.)

Si l'on porte l'appareil décrit (135. 5°) dans un fourneau ali-

menté par du charbon très-dense; qu'on fasse arriver de la vapeur d'eau dans le tube intérieur et un courant d'acide carbonique dans l'espace annulaire, et qu'on reçoive les gaz sur de l'eau chargée de potasse, pour retenir l'acide carbonique, on constate qu'ils sont formés par les éléments de l'eau et un peu d'oxyde de carbone, provenant de l'acide carbonique.

Le tube poreux se comporte comme un filtre. L'hydrogène, appelé par l'acide carbonique de l'espace annulaire, traverse la paroi perméable et se sépare de l'oxygène.

On peut réaliser la dissociation de l'eau, sans tube poreux, mais les quantités de gaz obtenues dans le même temps sont quatre fois moindres. Cela tient à ce qu'une proportion plus forte d'oxygène et d'hydrogène, qui ne sont pas séparés l'un de l'autre par l'action d'un véritable filtre, le tube poreux, se recombine dans les parties moins chaudes de l'appareil.

163. **L'eau est le type des corps indifférents.** — Elle se combine aux corps les plus divers pour former des hydrates. On connaît des hydrates de corps simples, l'hydrate de chlore; des hydrates de composés binaires, acides et basiques, l'acide sulfurique monohydraté, la chaux éteinte; des hydrates de composés ternaires, le sulfate de soude, le sulfate de fer et presque tous les sels.

Certaines substances ont une telle tendance à s'hydrater, qu'abandonnées dans l'air, elles en absorbent l'humidité et se mouillent : on les nomme *substances déliquescentes*.

Certains hydrates, au contraire, retiennent l'eau très-faiblement et la cèdent, en partie au moins, à l'air imparfaitement saturé d'humidité où on les abandonne : on les désigne sous le nom de *corps efflorescents*.

L'action de l'eau sur les divers métalloïdes et sur leurs composés est très-importante à connaître. On la détaillera, lors de l'étude de chacune de ces substances.

Les métaux ont été divisés en six sections, et c'est la décomposition, impossible ou plus ou moins facile de l'eau par ces métaux, qui a été la base principale de cette classification (9).

## EAU A LA SURFACE DU SOL.

164. L'eau, qui s'évapore à la surface des eaux douces et surtout de la mer, s'élève dans l'atmosphère en raison de sa faible densité. Elle y rencontre des couches de plus en plus froides, de sorte qu'à une certaine hauteur l'air se trouve saturé d'humidité.

Une cause quelconque de refroidissement amène, dans cet air, la précipitation d'une partie de l'eau, à l'état de vésicules, dont la réunion constitue les nuages. Ceux-ci donnent naissance à la neige, si la température est inférieure à 0°; à la pluie, si la température est supérieure à 0°. La neige, la pluie retombent en raison de leur densité et se chargent, en traversant l'air, de l'oxygène, de l'azote, de l'acide carbonique et des autres principes qui s'y trouvent.

Cette eau, arrivée à la surface du sol, s'y infiltre et dissout les substances qu'elle y rencontre. Ces matières sont nécessairement variables avec la nature du sol, mais on y trouve, en général, du carbonate de chaux, associé souvent à un peu de carbonate de magnésie, du sulfate de chaux, du chlorure de potassium du chlorure de sodium et de la silice. Il est rare qu'on n'y rencontre pas aussi des traces de nitrates d'ammoniaque, d'iodures et de matières organiques.

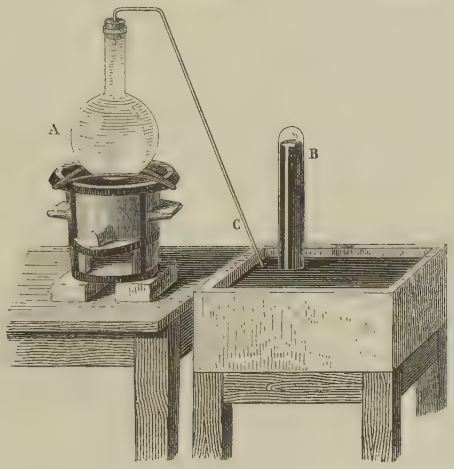
L'eau imbibée dans la terre s'en échappe par les cours d'eau; les fleuves l'emmènent à la mer, avec les matières qu'elle a dissoutes, de sorte que la mer est le réceptacle général de toutes les substances solubles qui se trouvent à la surface de la terre.

Cette eau, revenue à la mer, s'en évapore de nouveau et recommence le cercle que nous venons de décrire.

**Matières dissoutes dans les eaux.** — Ces matières, gazeuses ou solides, servent à la formation et à l'accroissement des minéraux et au développement des végétaux et des animaux.

165. **Produits gazeux.** — Les poissons ne vivent pas dans de l'eau débarrassée d'air par l'ébullition ou par tout autre moyen. L'homme et les animaux vivant dans l'air ne peuvent

pas boire impunément de l'eau privée d'air. Dans les pays montagneux et froids, où l'on n'a pour boisson que de l'eau provenant de la fonte des neiges, on l'aère préalablement.




(Fig. 62.)

On se contente d'ordinaire, pour obtenir les gaz de l'eau, de remplir de ce liquide un ballon A et le tube abducteur C, et de porter cette eau à l'ébullition. Les gaz passent au-dessus de l'éprouvette, ainsi qu'une certaine quantité d'eau, mais ce liquide *dissout* une partie des gaz. M. Péligot évite cette perte en adaptant au tube C, par un caoutchouc, un tube en verre qui remonte dans l'éprouvette jusque vers le niveau de l'eau. Quand le gaz est réuni dans l'éprouvette on arrête le feu, ce qui fait rétrograder dans le ballon l'eau entraînée, puis on réchauffe le ballon pendant quelques instants pour en chasser le gaz dissous.

On absorbe l'acide carbonique par de la potasse et on détermine le rapport entre l'oxygène et l'azote qui constituent le résidu gazeux.

En général, ces deux gaz s'y rencontrent sensiblement dans les proportions auxquelles conduit la loi des solubilités que nous avons donnée (30), c'est-à-dire dans le rapport de 33 à 67, lorsque l'eau est restée un certain temps exposée à l'action de

l'atmosphère; mais il est un grand nombre de circonstances qui font varier ce rapport. Il en est de même pour la plupart des eaux qui sortent du sol; ainsi, l'eau du puits de Grenelle, d'après M. Péligot, ne renferme à son arrivée que de l'azote, de l'acide carbonique; c'est pourquoi on la laisse toujours séjourner dans de vastes bassins avant de la livrer à la consommation.

Pour qu'une eau soit bonne et dite *légère*, il faut qu'elle contienne environ, par litre, 28 à 30 centimètres cubes de gaz, riches en oxygène et ne renfermant pas plus de 10 à 15 centimètres cubes d'acide carbonique. Elle sera *lourde*, s'il y a moins de gaz et si celui-ci contient beaucoup d'acide carbonique et peu d'oxygène.

166. **Matières solides.** — Parmi les matières solides existant dans l'eau et nécessaires au développement des végétaux et des animaux, il faut citer la silice, et la chaux à l'état de sulfate et surtout de carbonate. C'est la silice qui donne à la tige de blé la rigidité nécessaire pour qu'elle ne soit pas renversée par le plus léger souffle de vent. C'est la chaux qui constitue la majeure partie des os des animaux.

*Chaux.* La présence du sulfate de chaux dans l'eau s'explique, sans difficulté, par sa solubilité dans ce liquide.

Quant au carbonate de chaux, il est insoluble par lui-même dans l'eau, et il ne s'y trouve dissous qu'à la faveur de l'acide carbonique libre qui, suivant les uns, forme un bicarbonate de chaux soluble, et suivant les autres, fournit une dissolution pure et simple.

Pour reconnaître la présence de la chaux, on y verse de l'oxalate d'ammoniaque, qui produit un précipité blanc d'oxalate de chaux; ou simplement quelques gouttes d'une solution alcoolique d'eau de savon. Une eau renferme la quantité de chaux convenable, quand elle devient opaline sous l'influence de ce dernier réactif; s'il se forme des grumeaux, elle contient au moins $\frac{3}{10000}$ de chaux.

Lorsqu'elle renferme seulement $\frac{7}{10000}$ de chaux, on la désigne sous le nom *d'eau séléniteuse;* elle devient impropre au savonnage, parce qu'il se forme une combinaison insoluble entre les chaux et les acides gras du savon; elle ne peut pas servir à

la cuisson des légumes, parce qu'un de leurs principes, *la légumine,* s'unit à la chaux et forme dans le végétal une matière minérale très-dure.

*Dosage de la chaux.* Il est extrêmement important de connaître la teneur d'une eau en principes calcaires.

MM. Boutron et Boudet emploient, à cet effet, une solution alcoolique de savon, titrée au moyen d'une solution de chlorure de calcium contenant, par litre, 25 centigrammes de ce chlorure.

On met dans un flacon bouché à l'émeri $40^{cc}$ d'eau ordinaire, et on y verse peu à peu la solution alcoolique placée dans une burette. Il faut en ajouter, jusqu'à ce que la mousse, qui se produit par l'agitation, reste persistante après l'agitation.

La burette porte, au-dessus du trait O, une division qui contient la quantité de cette dissolution nécessaire pour faire mousser $40^{cc}$ d'eau distillée. Chaque division, au-dessous du O, représente 1 décigramme de savon par litre.

*Carbonate de chaux.* On reconnaît par les moyens suivants si la chaux est à l'état de carbonate : 1° Elle se trouble lorsqu'on la fait bouillir pendant quelque temps, parce que l'excès d'acide carbonique s'échappe et que le carbonate de chaux, CaO, $CO^2$ se précipite; 2° quand on y verse quelques gouttes d'une solution alcoolique de bois de campêche, elle prend une teinte améthyste s'il y a peu de carbonate, et une teinte violette si la proportion de ce sel est considérable.

*Sulfate de chaux ou autres sulfates.* On reconnaît la présence de l'acide sulfurique, en versant dans l'eau une dissolution d'un sel de baryte; il se forme un précipité blanc de sulfate de baryte, insoluble dans les acides nitrique et chlorhydrique.

*Chlorures.* Lorsqu'une eau renferme des chlorures, elle précipite par le nitrate d'argent, en flocons blancs solubles dans l'ammoniaque. L'eau de mer, qui contient plus de 2 p. 100 de chlorure de sodium et de magnésium, précipite abondamment par ce réactif.

*Iode.* Un litre d'eau de pluie renferme de $0^{gr},00002$ à $0^{gr},00005$ de ce corps. L'eau de la mer, de la Seine et des autres rivières en contient également.

Une eau sera de bonne qualité, si, étant dans les conditions que nous avons indiquées au sujet de son aération (165), elle renferme de 1 à 3 décigrammes de matières solides par litre.

L'eau du puits de Grenelle en contient 142 milligrammes. Si une eau contient plus de 3 décigrammes de résidu, elle devient lourde à l'estomac.

Une bonne eau ne doit pas renfermer une quantité notable de matières organiques; ces substances, en se putréfiant, donnent à l'eau une odeur désagréable, ou même repoussante.

On reconnaît la présence des matières organiques, en versant dans l'eau quelques gouttes de chlorure d'or; la liqueur se trouble, par suite d'un dépôt brun d'or métallique très-divisé.

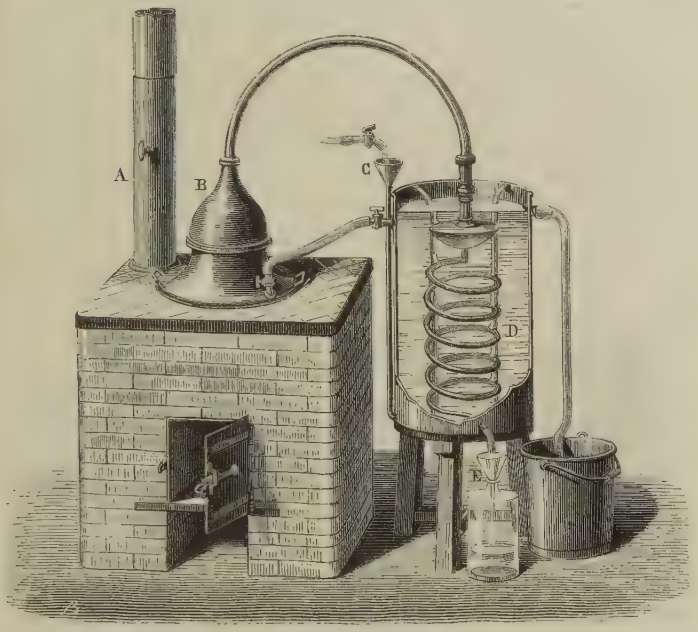
167. **Purification des eaux.** — On peut, dans certains cas au moins, rendre possible l'emploi d'une eau trop chargée de sel de chaux, quand on n'agit pas sur de trop grandes quantités. Si la chaux est à l'état de sulfate, on jettera dans un cuvier plein de cette eau, quelques grammes de carbonate de soude et on brassera; la chaux se précipitera à l'état de carbonate de chaux. Si la chaux est à l'état de bicarbonate, on emploiera un lait de chaux, qui, saturant l'excès d'acide carbonique, précipitera toute la chaux à l'état de carbonate de chaux neutre insoluble.

On fabrique depuis quelque temps de l'hydrate de baryte, pour purifier les eaux, et notamment pour empêcher les dépôts qui se forment dans les chaudières à vapeur. L'hydrate de baryte précipite à la fois l'alumine, l'oxyde de fer, l'acide carbonique, l'acide sulfurique et la chaux.

Les eaux renferment en suspension des matières minérales et organiques qui altèrent sa limpidité; on les clarifie en les filtrant à travers un mélange de sable, de charbon et d'éponges (système Fonvielle), ou à travers de la tontisse de laine (système Sonchon).

168. **Distillation de l'eau.** — L'opération s'exécute d'ordinaire dans l'*alambic*, appareil très-usité d'ailleurs pour la dis-

tillation de l'alcool et des autres liquides volatils (*fig.* 63).



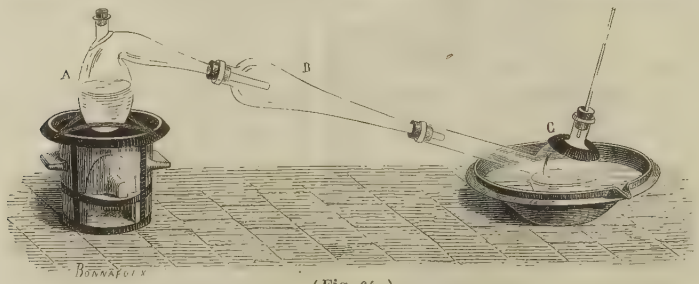

( Fig. 63. )

Une chaudière en cuivre, nommée la *cucurbite*, placée dans un fourneau en maçonnerie, renferme le liquide volatil; elle est surmontée d'une partie B nommée le *chapiteau*. Ces deux pièces sont réunies par des bandes de papier qu'on colle sur la jointure.

L'eau chauffée dans la cucurbite se réduit en vapeurs; ces vapeurs se condensent dans le *serpentin* D, entouré d'eau froide arrivant par l'entonnoir C dans le fond du vase réfrigérant. L'eau qui sert à la condensation de la vapeur, s'échauffe et monte à la partie supérieure, d'où elle se déverse dans un seau. On se sert également de cette eau (comme le montre la figure) pour alimenter l'alambic. L'eau distillée tombe dans le vase E. Il ne faut pas que l'eau s'évapore complétement dans la

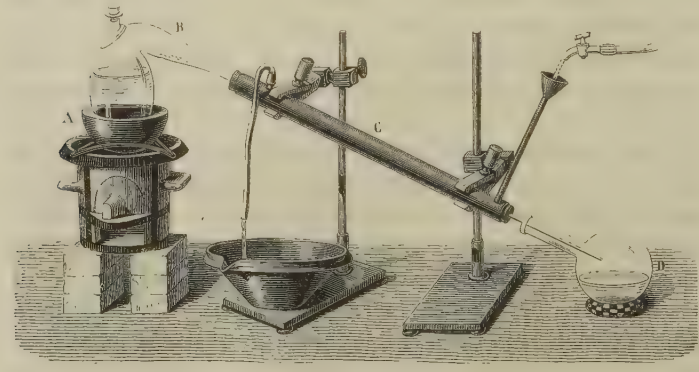
cucurbite, parce qu'il pourrait se dégager un peu d'acide chlorhydrique, provenant de la décomposition par l'eau, d'une certaine quantité de chlorure de magnésium qui existe souvent dans les eaux.

Dans les laboratoires, on remplace souvent l'alambic par un appareil en verre, composé d'une cornue A, d'une allonge B et d'un récipient C refroidi dans un vase plein d'eau. La cornue est chauffée directement dans un bain d'eau (bain-marie), dans un bain d'huile ou dans un bain de sable (*fig.* 64).




(Fig. 64.)

Si le liquide est très-volatil, on substitue à l'allonge un long tube en verre, refroidi par un courant d'eau qui circule sans cesse dans un manchon en verre, ou mieux en tôle zinguée. L'eau arrive par la partie inférieure du manchon et s'échappe par la partie supérieure (*fig.* 65).




(Fig. 65.)

169. **Usages.** — Il est impossible de les énumérer tous.

A l'état de glace, on l'utilise pour produire des froids artificiels, dans les laboratoires et dans l'industrie. L'usage de la glace dans l'économie domestique se répand de jour en jour. C'est un sédatif employé en médecine.

A l'état de vapeur, on s'en sert pour le chauffage, et surtout pour l'évaporation des liquides dans l'industrie. Chacun connaît l'immense parti qu'on tire de sa force expansive, dans les machines à vapeur.

A l'état liquide, on l'emploie constamment dans l'économie domestique, dans les laboratoires et dans les arts. On l'utilise, notamment, pour dissoudre les corps avant de s'en servir, pour les séparer les uns des autres en profitant de leurs solubilités différentes, pour les faire cristalliser, pour produire des décompositions chimiques, pour les isoler mécaniquement en utilisant la différence de leur densité, etc.

Parmi ces propriétés, la plus importante de beaucoup est son pouvoir dissolvant, qui est presque général et souvent très-considérable.

L'écorce terrestre est formée en grande partie de dépôts abandonnés par les eaux. Nous citerons le calcaire, le plâtre, le sel ; ces dépôts se forment sans cesse au fond de nos eaux. Certaines d'entre elles les produisent sous nos yeux; quand on place dans la fontaine de Saint-Allyre en Auvergne, des nids d'oiseaux, des feuilles, des fruits, etc., le carbonate de chaux, dissous dans l'eau à la faveur de l'acide carbonique, se dépose sur elles et les minéralise à la surface.

L'eau porte dans les végétaux les aliments qui leur sont nécessaires. Elle en expulse les substances inutiles ou malsaines.

La médecine l'utilise, à l'extérieur, en bain d'eau pure ou médicamenteuse; à l'intérieur, pour dissoudre les médicaments, ou même directement pour produire une transpiration salutaire.

## BIOXYDE D'HYDROGÈNE OU EAU OXYGÉNÉE.

$$H O^2 = 17$$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| H | = 5.88 | — 1 | — 12.50 | — $2^v$ |
| $O^2$ | = 94.12 | — 16 | — 200,00 | — $2^v$ |
| | 100.00 | 17 | 212.50 | |

**Historique.** — Thénard, en étudiant l'action du bioxyde de baryum sur les acides en présence de l'eau, remarqua une absorption d'oxygène et fut amené à découvrir, en 1818, que l'eau était susceptible de fixer un deuxième équivalent d'oxygène, pour fournir un corps, extrêmement bizarre dans ses allures et plein d'intérêt au point de vue théorique.

170. **Propriétés physiques.** — Le bioxyde d'hydrogène est incolore, inodore, doué d'une saveur métallique insupportable. Il coule comme un sirop. Sa densité est 1,452. Il n'a pu être solidifié. S'il est étendu, il ne se décompose pas au-dessous de 20°, surtout quand la liqueur est acide; mais quand il est concentré, il dégage des bulles d'oxygène même à 0°.

171. **Propriétés chimiques.** — Cet oxyde blanchit la peau et produit un picotement semblable à celui d'une brûlure; il décolore les matières organiques. Il ne jouit ni des propriétés acides, ni des propriétés basiques.

Son action sur les divers corps peut se ramener à trois cas généraux.

1° Cédant son oxygène avec facilité et à une basse température, l'eau oxygénée produit des phénomènes énergiques d'oxydation. Elle oxyde l'arsenic, et si elle est concentrée, cette oxydation est accompagnée de l'inflammation de ce corps. Elle change les sulfures en sulfates, les oxydes inférieurs en oxydes plus oxygénés, et elle est capable de fournir certains suroxydes qu'on ne peut pas obtenir autrement : tels sont les bioxydes de calcium, de strontium et de cuivre.

2° Elle donne naissance à des phénomènes catalytiques très-nombreux.

Le charbon, le platine, l'or, l'argent, le bioxyde de manga-

nèse en poudre, les alcalis et beaucoup d'autres corps, parmi lesquels nous citerons seulement la fibrine, matière qui constitue les fibres animales, en chassent immédiatement la moitié de l'oxygène sans s'unir avec elle.

3° Le bioxyde d'hydrogène est susceptible de produire des phénomènes encore plus bizarres avec certains corps et notamment avec l'oxyde d'argent. Dès que le contact a lieu, les deux corps se détruisent ; l'oxygène de l'oxyde d'argent, ainsi qu'un équivalent d'oxygène du bioxyde, se dégagent. L'action est tellement énergique qu'elle s'accompagne d'une vive détonation, si l'eau oxygénée est au maximum de concentration.

Lorsqu'on ajoute une solution de bichromate de potasse à une solution de bioxyde d'hydrogène, on observe un abondant dégagement d'oxygène et une réduction immédiate des deux corps.

L'eau oxygénée se comporte donc, dans certains cas, comme un agent *réducteur*, et dans d'autres, comme un agent *oxydant*.

* **Hypothèses de M. Schœnbein sur les états de l'oxygène.** — 1° L'ozone, au contact de l'eau oxygénée, détruit une quantité de celle-ci, telle que l'oxygène qui en est chassé, se trouve en volume égal à celui de l'ozone employé; 2° cet oxygène provenant de deux sources est à l'état ordinaire.

M. Schœnbein explique ces faits, en disant que l'oxygène existe à trois états. Deux d'entre eux sont actifs : le premier est l'*ozone*, il le représente par le symbole Θ; le second est l'*antozone*, qu'il prétend exister dans certains bioxydes, et notamment dans le bioxyde de barium et dans le bioxyde d'hydrodrogène ; son symbole est ⊖.

Ces deux sortes d'oxygène actif sont susceptibles de s'unir, en se neutralisant, et l'oxygène résultant de cette saturation est l'oxygène ordinaire (1).

* 172. **Recherche du bioxyde d'hydrogène.** — M. Schœnbein a fait connaître quatre réactions qui permettent de reconnaître des traces de ce corps.

(1) Cette théorie nous paraît inconciliable avec ce fait, que le bioxyde de barium traité par l'acide sulfurique fournit de l'ozone. D'après les idées de M. Schœnbein, ce gaz devrait être de l'antozone.

1° On ajoute à la liqueur une goutte d'acide chromique; il se forme de l'acide perchromique bleu. La teinte devient beaucoup plus manifeste, si l'on verse dans la liqueur quelques gouttes d'éther, car tout l'acide perchromique s'y accumule.

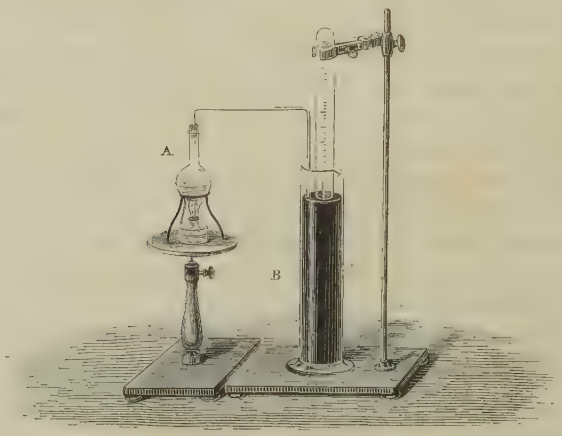
2° De l'empois d'amidon, additionné de $\frac{1}{2}$ millionième de bioxyde d'hydrogène, se colore en bleu, quand on y ajoute quelques gouttes de sulfate de protoxyde de fer.

3° Une solution étendue d'hypermanganate de potasse, acidulée par l'acide sulfurique, est décolorée par l'eau oxygénée.

4° Quand on ajoute de l'eau oxygénée à un mélange d'une solution étendue d'un sel de peroxyde de fer et de ferricyanure de potassium, il se forme du bleu de Prusse.

Dans ces deux dernières réactions, le bioxyde d'hydrogène se comporte comme un agent réducteur.

173. **Analyse.** — Pour l'analyser, on prend un poids déterminé d'eau oxygénée pure, qu'on étend d'une quantité d'eau quelconque, pesée avec soin, et on chauffe ce mélange dans un petit ballon A, auquel est adapté un tube, se rendant dans une éprouvette graduée, contenant de l'air en volume connu et placée sur un vase B contenant du mercure (*fig.* 66).




(Fig. 66.)

On mesure, après l'expérience, le volume obtenu, et en

comparant son poids à celui de l'eau oxygénée employée et au poids de l'eau formée, on trouve qu'il est égal à celui qui est dans cette dernière : par suite la formule de ce corps est $HO^2$.

* 174. **État naturel.** — On croyait que l'eau oxygénée ne se produisait que dans des circonstances très-rares, en raison de son instabilité. Cependant Thénard avait remarqué que tous les acides pouvaient en fournir, et on avait reconnu sa présence dans la décomposition de l'eau par la pile; mais, dans ces derniers temps, M. Schœnbein a constaté que l'eau oxygénée se forme, en général, quand une substance s'oxyde lentement à l'air, en présence de l'eau.

Ainsi, quand on agite du plomb légèrement amalgamé dans un flacon ne contenant que quelques centimètres cubes d'eau acidulée par l'acide sulfurique, on trouve de l'eau oxygénée dans ce liquide, après un quart d'heure de contact. Le zinc, l'étain, le cuivre, le cadmium, etc., fournissent le même résultat.

De l'éther, abandonné dans un flacon plein d'air, s'acétifie peu à peu, mais cette acétification est accompagnée de la production d'eau oxygénée.

175. **Préparation.** — On place dans un verre à expérience, refroidi avec de la glace, environ 250 grammes d'eau et 75 grammes d'acide chlorhydrique. On y fait tomber avec lenteur une pâte liquide, formée de bioxyde de baryum réduit en poudre impalpable et d'eau. Ce mélange se dissout par l'agitation,

$$BaO^2 + HCl = BaCl + HO^2$$

Quand la majeure partie de l'acide est saturée, on précipite la baryte par l'acide sulfurique versé goutte à goutte, pour que la liqueur ne s'échauffe pas et qu'on n'en introduise pas un excès.

$$BaCl + HO^2 + SO^3,\ HO = BaO,\ SO^3 + HO^2 + HCl.$$

On filtre et on recommence un deuxième traitement, par le bioxyde de baryum, de la liqueur dans laquelle l'acide chlorhydrique s'est régénéré.

Au bout de 5 ou 6 saturations semblables, on traite la liqueur par le sulfate d'argent :

$$HCl + HO^2 + AgO, SO^3 = SO^3, HO + AgCl + HO^2$$

Le chlorure d'argent étant insoluble se précipite. On le sépare par le filtre et on obtient de l'eau oxygénée, mêlée seulement à une grande quantité d'eau et à de l'acide sulfurique. On sature cet acide par de la baryte, et au moment de filtrer pour séparer le sulfate de baryte, on met quelques gouttes de baryte en excès, pour précipiter de petites quantités d'alumine et de peroxyde de fer qui proviennent du bioxyde de baryum.

La liqueur est forcément alcaline pendant le peu de temps que dure la filtration, et comme l'eau oxygénée se détruit au contact des alcalis, on en perd une partie notable.

On évapore la liqueur dans le vide à la température ordinaire, au-dessus d'une capsule contenant de l'acide sulfurique monohydraté, jusqu'à ce qu'on obtienne un liquide très-sirupeux qui ne s'évapore plus sensiblement.

Cette préparation est extrêmement difficile; car si la liqueur s'échauffe, ou si elle cesse d'être acide, elle se détruit avec rapidité.

M. Pelouze a donné un moyen beaucoup plus rapide de préparation, qui consiste à substituer l'acide fluorhydrique à l'acide chlorhydrique.

L'avantage de cette substitution réside dans l'insolubilité du fluorure de barium, qui se sépare entièrement et qui laisse le bioxyde d'hydrogène, isolé de toute autre substance que l'eau.

**Usages.** L'eau oxygénée sert à préparer certains oxydes singuliers, les bioxydes de strontium $Sr\,O^2$, de calcium $Ca\,O^2$, de cuivre $Cu\,O^2$. Elle a été utilisée pour la restauration de vieux tableaux, où les couleurs à base de plomb avaient été noircies par les émanations sulfhydriques.

# AZOTE. AIR ATMOSPHÉRIQUE.

## AZOTE.

Synonyme : Nitrogène.

Az ou N = 14 (H étant égal à 1 )
Az ou N = 175 (O étant égal à 100)

**Historique.** — Ce gaz a été découvert en 1772 par Rutherford ; on l'avait obtenu avant cette époque, il est vrai ; mais on l'avait toujours confondu avec l'acide carbonique.

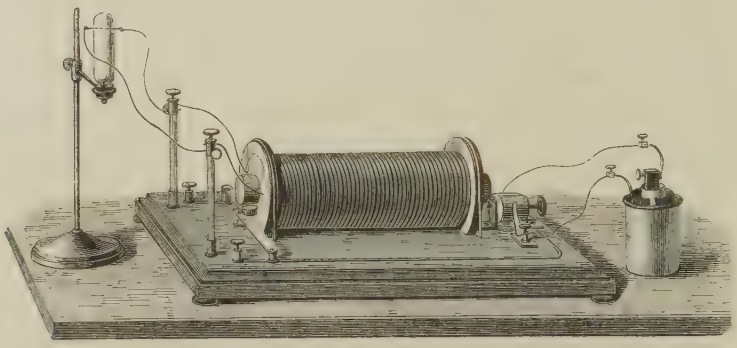
176. **Propriétés physiques.** — L'azote est un gaz sans odeur, ni couleur, ni saveur. Sa densité est 0,9714 ; le litre d'azote pèse $1{,}293 \times 0{,}9714 = 1{,}257$. Le coefficient de solubilité de l'azote est 0,020, ce qui revient à dire qu'un litre d'eau dissout 20 centimètres cubes d'azote à 0° ; il est permanent.

177. **Propriétés chimiques.** — Il éteint les corps en combustion, comme l'acide carbonique ; il se distingue de ce dernier, en ce qu'il ne trouble pas l'eau de chaux. Il n'entretient pas la respiration, mais il n'est pas délétère, car l'air que nous respirons en renferme les $\frac{4}{5}$ de son volume.

Il possède des affinités tellement faibles dans la plupart des cas, qu'on avait admis que ses propriétés étaient toutes négatives, mais aujourd'hui nous savons le reconnaître par des caractères positifs.

MM. Becquerel et Frémy ont montré, que si l'on fait passer un courant électrique dans un mélange d'azote et d'oxygène, le gaz devient jaunâtre par suite de la formation d'un corps nommé l'*acide hypoazotique*.

Le mélange d'azote et d'oxygène est placé dans un petit tube qu'on ferme ensuite à la lampe. Les étincelles sont produites par un appareil d'induction et jaillissent dans le tube, entre les extrémités très-rapprochées de deux fils de platine, soudés dans le verre et mis en communication avec les deux pôles (*fig.* 67).



(Fig. 67.)

M. H. Sainte-Claire Deville a fait voir que le bore chauffé dans un courant d'azote absorbe ce gaz avec chaleur et lumière, en donnant naissance à de l'azoture de bore.

178. **Équivalent de l'azote.** — Il est égal à 14, parce que c'est ce poids d'azote,

1° qui s'unit à 8 d'oxygène pour former le protoxyde d'azote,
2° qui entre dans 54, équivalent de l'acide azotique,
3° » » » 38 » » » azoteux,
4° » » » 17 » » l'ammoniaque,
5° » permet de représenter de la façon la plus simple la composition des cinq oxydes de l'azote (241).

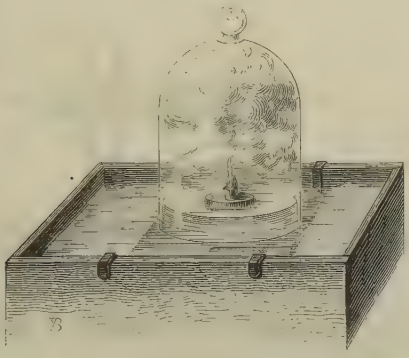
(Voir 216.2° et 255.5° pour la détermination pratique de cet équivalent.)

Ce poids 14 n'est l'équivalent de l'azote, dans l'acception rigoureuse du mot, que par rapport à 31 de phosphore, à 75 d'arsenic et à 122 d'antimoine.

179. **Préparation de l'azote.** — On retire ce gaz de l'air,

en utilisant les réactions énergiques de l'oxygène, pour le fixer sur les corps combustibles : on choisit d'ordinaire le phosphore ou le cuivre.

1° *Phosphore.* On place un ou deux fragments de phosphore dans une petite coupelle en terre, supportée par un liége qui flotte sur la cuve à eau; on enflamme le phosphore et on le recouvre d'une cloche (*fig.* 68).



(Fig 68.)

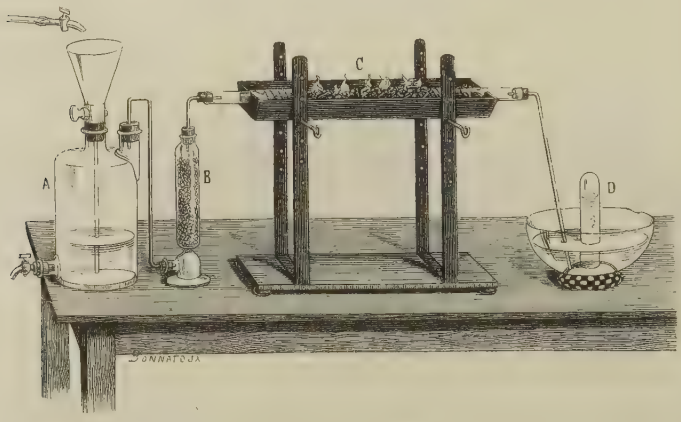
La combustion se déclare avec énergie et s'accompagne de la production d'abondantes fumées d'acide phosphorique. Dans le commencement, l'air se dilate tellement par la chaleur due à la combustion, qu'il s'en échappe une certaine quantité, et qu'il faut enfoncer la cloche sous l'eau, ou du moins la tenir très ferme, pour qu'elle ne se renverse pas. Bientôt, un effet inverse se produit et l'eau remonte dans la cloche, par suite de l'absorption de l'oxygène. On la place alors sur la planchette de la cuve et on attend que les fumées phosphoriques se soient dissoutes dans l'eau.

On introduit, dans le gaz, deux ou trois longs bâtons de phosphore, pour enlever une certaine quantité d'oxygène qui échappe toujours à la combustion, et on les y laisse tant qu'ils répandent des lueurs dans l'obscurité et des fumées à la lumière.

Il est bon de faire passer alors quelques bulles de chlore

dans le gaz, afin d'absorber la vapeur de phosphore qui s'y est dissoute. Il en résulte du chlorure de phosphore qui disparaît dans l'eau.

2° *Cuivre.* On substitue souvent le cuivre au phosphore, ce qui permet d'obtenir directement l'azote, sous forme de courant gazeux (*fig.* 69).




(Fig. 69.)

A, vase contenant de l'air qui en est chassé par de l'eau tombant d'un vase supérieur.

B, tube renfermant de la pierre ponce imbibée de potasse, destinée à condenser l'acide carbonique de l'air.

C, tube en verre vert, contenant du cuivre chauffé au rouge sombre, qui retient l'oxygène à l'état d'oxyde de cuivre.

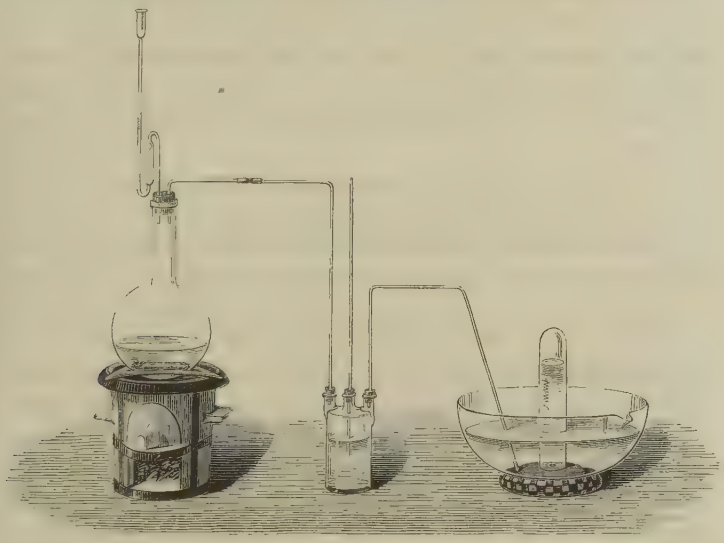
D, éprouvette dans laquelle l'azote est recueilli.

L'azote sera pur, si le courant est lent et si la colonne de cuivre est assez longue.

3° On obtient aussi l'azote en dirigeant un courant de chlore dans une solution d'ammoniaque :

$$4\ Az\ H^3 + 3\ Cl = 3\ (Az\ H^3,\ H\ Cl) + Az.$$

Le chlore produit dans le ballon (*fig.* 70), réagit sur l'ammoniaque placée dans le flacon à trois ouvertures ; l'azote résultant est recueilli dans l'éprouvette sur la terrine pleine d'eau.



(Fig. 70.)

Ce procédé ne doit pas être employé, parce que le chlore gazeux réagit avec une très-grande violence sur l'ammoniaque, et que, s'il se trouve en excès, il donne naissance à une huile très-explosive, nommée le chlorure d'azote, dont la formule est $Az\,Cl^3$ ; la réaction s'explique par la formule :

$$4\ Az\,H^3 + 6\ Cl = Az\,Cl^3 + 3\ (Az\,H^3, H\,Cl)$$

On peut mettre cette réaction en évidence, sans aucun danger, de la façon suivante : on verse de l'eau de chlore dans un long tube de verre jusqu'aux $\frac{19}{20}$ de sa longueur environ, puis on achève de le remplir avec la solution d'ammoniaque; on bouche le tube avec le pouce et on le retourne dans l'eau. L'ammoniaque monte à travers la solution de chlore en raison de sa légèreté; on y suit du reste son ascension, car on

voit naître, partout où le mélange a lieu, des bulles nombreuses d'azote qui se réunissent au sommet du tube.

Malgré le peu de liquide ammoniacal employé, il y a toujours un excès de gaz ammoniac, parce que l'eau dissout plus de 500 fois son volume de gaz ammoniac, tandis qu'elle ne dissout que deux fois et demi à trois fois son volume de gaz chlore.

4° On prépare encore l'azote, en chauffant l'azotite d'ammoniaque :

$$Az\,H^3\,HO,\,Az\,O^3 = 2\,Az + 4\,HO$$

Comme ce sel est difficile à préparer, on le remplace par un mélange d'azotate de potasse et de sel ammoniac :

$$K\,O,\,Az\,O^3 + Az\,H^3,\,H\,Cl = K\,Cl + 2\,Az + 4\,H\,O$$

**État naturel.** — L'azote existe dans l'air, à l'état de mélange avec l'oxygène. Il fait partie de l'acide nitrique, de l'ammoniaque, des alcalis organiques.

Il entre dans la constitution des tissus animaux et d'un grand nombre d'organes des végétaux, surtout dans leur jeune âge.

**Usages.** — L'azote est employé quelquefois dans les laboratoires pour faire des atmosphères artificielles, quand on se propose de séquestrer certaines substances du contact de l'oxygène.

L'azote de l'air pénètre dans certains végétaux, dans les légumineuses notamment. Il est, à l'état de combinaisons diverses, le principe le plus essentiel des engrais.

## AIR.

* 180. **Historique.** — L'air est un des quatre éléments aristotéliques.

John Mayow, né en 1645 dans le comté de Cornouailles, paraît être le premier qui se soit préoccupé de la composition

de l'air. Il publia en 1674 cinq traités, dont l'un ayant pour titre : *De sale nitro et spiritu nitro æreo*, a trait à la complexité de l'air. On y trouve, entre autres choses : « L'air est tout à fait nécessaire à l'entretien de la flamme; toutefois ce n'est pas l'air tout entier qui l'entretient. C'est la partie la plus active et la plus subtile, car lorsqu'une flamme produite dans un espace fermé s'éteint, il reste encore beaucoup d'air qui n'a pas été plus détruit par la combustion qu'il ne s'est échappé au dehors. »

John Mayow mourut quatre ans après la publication de son traité, qui resta pour ainsi dire inconnu. On ne se préoccupa de la distinction qu'il avait établie entre les deux principes de l'air qu'en 1774, où Priestley isola l'oxygène[1].

Voici comment il s'exprime à ce sujet :

« Le 1er août 1774, je tâchai de tirer de l'air du mercure précipité *per se*, et je trouvai sur-le-champ que, par le moyen de ma lentille, j'en chassais l'air très-promptement. Ayant ramassé de cet air, environ trois ou quatre fois le volume de mes matériaux, j'y admis de l'eau et je trouvai qu'elle ne s'absorbait pas. Mais ce qui me surprit plus que je ne puis l'exprimer, c'est qu'une chandelle brûla dans cet air avec une vigueur remarquable; un morceau de bois y étincelait exactement comme du papier trempé dans une solution de nitre et s'y calcina rapidement. »

Priestley sépara donc l'oxygène de l'air, mais il ne sut pas en retirer l'azote, et il ne déduisit pas de ses expériences la composition exacte de l'air.

Scheele arriva, peu de temps après, aux mêmes résultats par des procédés différents, et sans avoir connaissance des tra-

[1] Priestley, né à Fieldhead, dans le Yorkshire, mourut exilé dans l'Amérique du nord. C'était un théologien fougueux; il composa près d'une centaine de volumes sur la théologie; les opinions qu'il y développa le mirent au ban de l'opinion et amenèrent sa ruine, puis son exil. Il faisait de la chimie, dans les loisirs que lui laissaient ses luttes théologiques, et il attribuait toutes ses découvertes au hasard. Il créa les procédés dont nous nous servons pour recueillir les gaz et il en isola neuf. Ses travaux de chimie sont exposés dans un ouvrage intitulé : *Expériences et observations sur les différentes espèces d'air.*

vaux du chimiste anglais. Ses expériences sont réunies dans le *Traité de l'air et du feu*, 1777[1].

Voici comment il décrit son procédé :

« Ayant fait dissoudre une once de *foie de soufre* (sulfure de potassium) dans huit onces d'eau, je versai quatre onces de cette dissolution dans une bouteille vide qui pouvait contenir vingt-quatre onces d'eau, je la fermai avec un bouchon, le plus exactement qu'il me fut possible; je renversai la bouteille; j'en posai le col dans un petit vase plein d'eau, je la laissai pendant quinze jours dans cette position. Pendant cet intervalle, la dissolution perdit une partie de sa couleur rouge et il se précipita quelque peu de soufre. Le temps révolu, je pris la bouteille, je la tins plongée dans un grand bassin d'eau et le corps au-dessus de l'eau; je la débouchai dans cette position sous l'eau qui s'y éleva rapidement : je la fermai, je la retirai de l'eau et trouvai que le contenu pesait dix onces. Si l'on déduit les quatre onces de la dissolution sulfureuse, il reste six onces. Il s'était donc perdu en quinze jours 6 parties sur 24. »

Il fit un grand nombre d'autres expériences analogues desquelles il conclut :

« La lumière ne saurait brûler dans aucune de ces espèces d'air », mais il ne se rendit pas compte de la réaction.

Cet honneur était réservé à Lavoisier[2].

[1] Scheele naquit à Stralsund (Suède), le 9 décembre 1742, et mourut le 12 mai 1786, à Kœping dans une modeste pharmacie qu'il refusa de quitter pour occuper de hautes positions. Outre ses travaux sur l'oxygène et sur l'air, il fit une foule de découvertes parmi lesquelles nous citerons celles du chlore, de la baryte, de l'oxyde de manganèse, des acides prussique, tartrique, citrique, fluosilicique, gallique, etc. Ses moyens de travail étaient extrêmement faibles.

[2] Lavoisier naquit à Paris, le 16 août 1743, et mourut sur l'échafaud le 8 mai 1793. Il fut nommé fermier général en 1771.

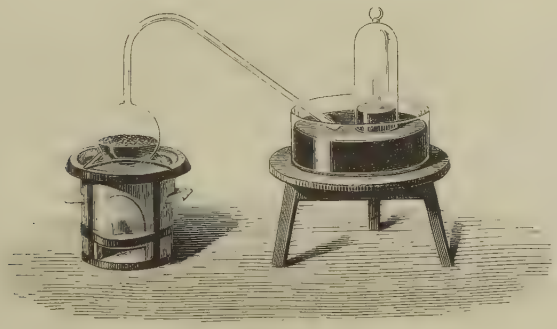
Lavoisier publia, de 1772 à 1786, quarante mémoires relatifs à la composition de l'air, de l'eau, de l'acide carbonique, c'est-à-dire à l'histoire de la combustion. Il renversa la théorie de Stahl et créa la nomenclature et la doctrine chimiques que nous suivons encore aujourd'hui.

Ces immenses résultats sont dus à une observation rigoureuse des faits, basée sur l'emploi de la balance.

Nous ne parlons pas d'une foule de travaux de Lavoisier sur la physique, la chimie appliquée, l'administration, l'agriculture, etc.

Il étudia, comme Jean Rey l'avait fait avant lui (195) et sans avoir connaissance de ses observations, les phénomènes que présente la calcination de l'étain à l'air. Il reconnut, comme Jean Rey, que l'étain augmentait de poids, mais il vit de plus, comme Scheele, que, quelque temps qu'on chauffât un excès d'étain dans un vase clos, il arrivait un moment où l'absorption cessait d'avoir lieu.

L'oxyde d'étain formé était, comme le sulfate alcalin de Scheele, incapable de régénérer l'oxygène fixé par lui. Il eut alors l'idée de remplacer l'étain par le mercure, qui s'oxyde à l'air, mais dont l'oxyde se détruit par la chaleur, en régénérant le mercure et la partie de l'air fixée par lui (*fig.* 71).



(Fig. 71.)

Il s'exprime en ces termes : (Extrait d'un mémoire lu à l'Académie des sciences en 1775.)

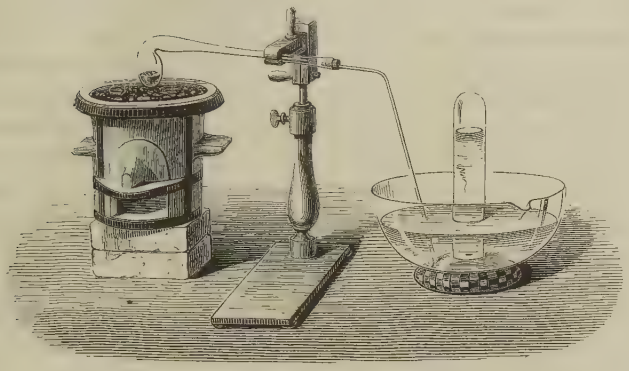
« J'ai pris un matras de 26 pouces cubiques environ de capacité, dont le col était très-long et avait 6 ou 7 lignes de grosseur intérieurement; je l'ai courbé (comme on le voit dans la figure 71), de manière qu'il pût être placé dans un fourneau tandis que l'extrémité de son col venait s'engager sous une cloche placée dans un bain de mercure : j'ai introduit dans ce matras 4 onces de mercure très-pur; puis en suçant avec un siphon que j'ai introduit sous la cloche, j'ai élevé le mercure : j'ai marqué soigneusement cette hauteur avec une bande

de papier collé, et j'ai observé exactement le baromètre et le thermomètre. »

« Les choses ainsi préparées, j'ai allumé du feu dans le fourneau et je l'ai entretenu presque continuellement pendant douze jours, de manière que le mercure fût échauffé presqu'au degré nécessaire pour le faire bouillir.

« Il ne s'est rien passé de remarquable pendant tout le premier jour : le mercure, quoique non bouillant, était dans un état d'évaporation continuel; il tapissait l'intérieur des vaisseaux de gouttelettes, d'abord très-fines, qui allaient ensuite peu à peu en augmentant, et qui, dès qu'elles avaient acquis un certain volume, retombaient d'elles-mêmes au fond du vase. Le second jour, j'ai commencé à voir nager sur la surface du mercure de petites parcelles rouges qui, pendant 4 ou 5 jours, ont augmenté en nombre et en volume, après quoi elles ont cessé de grossir, et sont restées absolument dans le même état. Au bout de douze jours, voyant que l'oxydation du mercure ne faisait plus aucun progrès, j'ai éteint le feu, et j'ai laissé refroidir les vaisseaux. Le volume de l'air contenu, tant dans le matras que dans le col, et sous la partie vide de la cloche, réduit à une pression de 28 pouces et à 10 degrés de thermomètre, était, avant l'opération, de 50 pouces cubiques environ. Lorsque l'opération a été finie et que les corrections indiquées par le baromètre et le thermomètre ont été faites, ce même volume ne s'est plus trouvé que de 42 à 43 pouces; il y avait eu, par conséquent, une diminution de volume d'un sixième environ : d'un autre côté, ayant rassemblé soigneusement les parcelles de l'oxyde de mercure qui s'était formé, et les ayant séparées, autant qu'il était possible, du mercure coulant dont elles étaient baignées, leur poids s'est trouvé de 45 grains.

« J'ai pris les 45 grains de l'oxyde rouge de mercure qui s'était formé pendant l'opération, je les ai introduits dans une très-petite cornue de verre, dont le col, doublement recourbé, s'engageait sous une cloche remplie d'eau, et j'ai poussé au feu jusqu'au point de faire rougir légèrement la cornue (*fig.* 72).



(Fig. 72.)

« J'ai opéré complétement la réduction de l'oxyde de mercure, en soutenant, pendant quelques minutes, le même degré de feu, et j'ai eu, d'une part, 41 grains $\frac{1}{2}$ de mercure coulant, et de l'autre, 7 à 8 pouces cubiques d'un fluide aériforme, beaucoup plus propre que l'air de l'atmosphère à entretenir la combustion et la respiration des animaux : une bougie y brûlait avec un éclat éblouissant; le charbon, au lieu de s'y consumer paisiblement, comme dans l'air ordinaire, y brûlait avec flamme, avec une sorte de décrépitation à la manière du phosphore et avec une vivacité de lumière que les yeux avaient peine à supporter. »

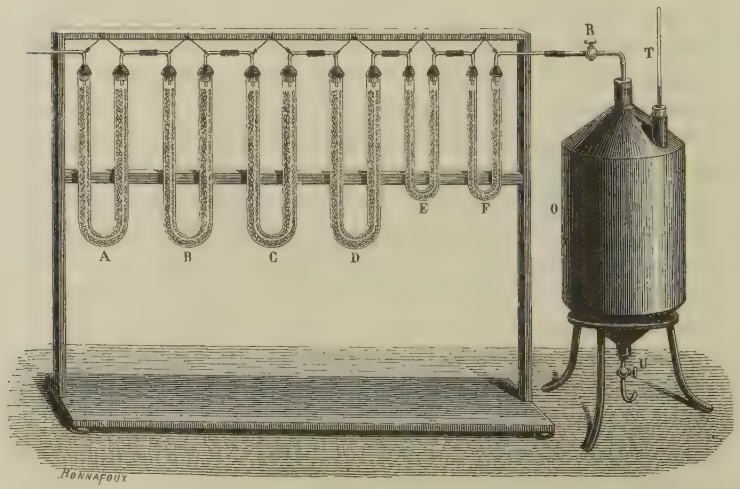
**Substances contenues dans l'air.** — Outre l'oxygène et l'azote, l'air renferme toujours de l'acide carbonique et de l'eau; enfin, on y rencontre le plus souvent de l'ammoniaque, des composés oxygénés de l'azote, un principe carboné et hydrogéné, des poussières minérales et organiques; ces substances s'y trouvent en proportion si faible, qu'il faut employer des masses considérables d'air pour arriver à en recueillir des quantités pondérables.

Avant d'aborder la détermination de l'oxygène et de l'azote, nous allons apprendre à doser l'acide carbonique et l'eau, parce que ces deux composés nous gêneraient dans cette détermination.

181. **Présence et dosage de la vapeur d'eau et de l'acide carbonique dans l'air.** — La présence de la vapeur d'eau se démontre, en plaçant au milieu de l'air un vase contenant de l'eau froide et de la glace ; ses parois se recouvrent presque aussitôt de rosée. Celle de l'acide carbonique est mise en évidence, en abandonnant à l'air de l'eau de chaux bien limpide; il se forme bientôt, à la surface, une croûte de carbonate de chaux.

Thénard a le premier fourni un procédé pour doser l'acide carbonique de l'air. Il en agitait un volume déterminé avec de l'eau de baryte et il pesait le carbonate de baryte.

On y arrive plus commodément au moyen de l'appareil de M. Boussingault, qui permet de déterminer en même temps l'eau contenue dans l'air (*fig.* 73).




(Fig. 73.)

A et B, tubes pesés, contenant de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique, pour retenir l'eau.

C et D, tubes pesés renfermant de la pierre ponce imbibée de potasse, pour absorber l'acide carbonique.

E, tube pesé avec les deux précédents, pour condenser la

petite quantité d'eau, que le gaz arrivant sec dans le tube C aurait enlevée à la potasse.

F, tube contenant de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique, pour éviter que de l'humidité provenant de l'aspirateur ne vienne augmenter le poids du tube E.

R, robinet par lequel on règle l'entrée de l'air, après avoir ouvert le robinet inférieur U.

O, aspirateur en tôle galvanisée de 50 à 60 litres, terminé à sa partie inférieure par un robinet U, suivi d'un tube qui se recourbe à son extrémité. La tubulure T donne passage à un thermomètre; dans l'autre ouverture est fixé un tube qui donne lieu à un écoulement constant de l'eau, tant que la surface du liquide est en dessus de son extrémité inférieure.

On connaît le volume de l'aspirateur et on peut le remplir plusieurs fois. Lorsqu'il est complétement vidé, on note la hauteur barométrique H et la température $t$. L'augmentation du poids des tubes A et B, pendant l'expérience, indique le poids d'eau contenu dans le volume V d'air qui a passé, et l'augmentation du poids des tubes C, D, E fait connaître le poids de l'acide carbonique renfermé dans ce même volume. Le poids d'air, qui a fourni ces quantités d'eau et d'acide carbonique, est donné par la formule suivante :

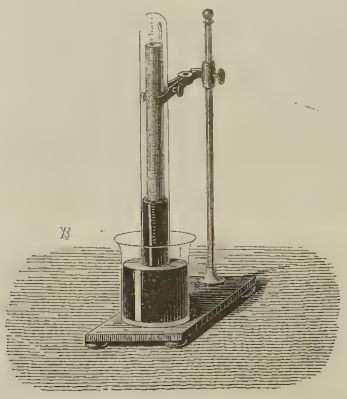
$$P = V.\ 1{,}293.\ \frac{1}{1 + 0{,}00367.t} \cdot \frac{H - f}{0{,}760}$$

La proportion d'humidité, contenue dans l'air, varie dans des limites très-étendues, qui dépendent de sa température et de son état de saturation.

La proportion de l'acide carbonique en poids, oscille ordinairement entre $\frac{2\text{ à }6}{10.000}$; à Paris, suivant MM. Boussingault et Lévy, elle est en moyenne de $\frac{3.17}{10.000}$; à Montmorency, elle descend à $\frac{2.98}{10.000}$. Cette proportion diminue par les temps pluvieux, parce que l'acide carbonique est soluble dans l'eau. Elle est moindre le jour que la nuit, parce que les parties vertes des végétaux détruisent cet acide sous l'influence de la lumière.

**Dosage de l'oxygène et de l'azote.** — Le dosage de l'oxygène et de l'azote s'opère par deux séries de méthodes : les méthodes en volume et les méthodes en poids. Dans les unes et les autres, l'analyse repose toujours sur un principe unique, l'absorption de l'oxygène par les corps combustibles.

**Méthodes volumétriques.** — Nous en décrirons quatre.



(Fig. 74.)

182. 1° **Phosphore froid.** — On mesure un certain volume d'air dans un tube gradué, ayant un centimètre à un centimètre et demi de diamètre. Ce tube est placé sur le mercure, mais il est humide. On y introduit un bâton de phosphore mouillé, assez long pour occuper toute la longueur du tube et on l'y laisse tant qu'il y répand des fumées (*fig.* 74). On retire à ce moment le phosphore, on mesure le volume restant et on lui fait subir les corrections qui résultent des changements survenus dans la température et la pression.

Les corrections, relatives à la température et à la pression, qu'on doit exécuter sont les suivantes : si avant l'expérience on avait un volume V à la température $t$ et à la pression H, ce volume, dans les conditions normales, sera donné par la formule :

$$V_0 = V. \frac{1}{1 + 0{,}00367.\ t} \cdot \frac{H - f}{0{,}760}.$$

si, après l'expérience, le volume est V′ et que la température soit $t'$ et la pression H′, ce volume devient :

$$V_0' = V' \frac{1}{1 + 0{,}00367.t'} \cdot \frac{H' - f'}{0{,}760}$$

*Inconvénients.* Ce procédé est très-lent, quand il fait froid. Il n'est pas très-exact, parce qu'il se forme un peu d'eau oxy-

génée, d'acide azoteux et même d'azotite d'ammoniaque par suite de la décomposition de l'eau. Enfin il peut, en présence de certains corps, les carbures d'hydrogène notamment, fournir des résultats négatifs, ou très-inexacts. (Voir phosphore.)

183. 2° **Phosphore chauffé.** On introduit dans une cloche courbe un volume d'air mesuré d'avance, et on fait passer, au moyen d'un fil de fer roulé en spirale, un fragment de phosphore dans une petite cavité qui est ménagée près de l'extrémité fermée de la cloche (*fig.* 75). On chauffe avec une grande

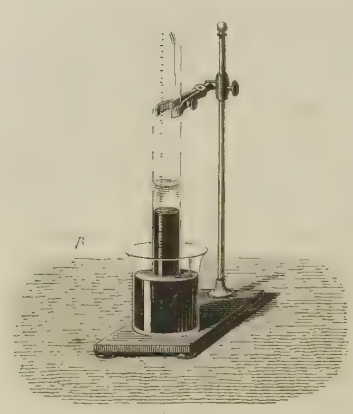
(Fig. 75.)

lenteur, pour chasser l'eau qui est dans la cavité; quand elle s'est évaporée, on chauffe vivement pour que le phosphore prenne feu, et on continue l'action de la chaleur jusqu'à ce qu'on ait vu la flamme descendre au niveau de l'eau. On transvase le gaz résidu dans la cloche graduée et on le mesure.

*Inconvénients.* Ce procédé est dangereux parce que la cloche casse quelquefois lorsqu'on la chauffe. Il exige deux transvasements, ce qui augmente les chances d'erreur.

184. 3° **Analyse par l'acide pyrogallique et la potasse.** — L'acide pyrogallique, en présence de la potasse, absorbe très-rapidement l'oxygène, en prenant une teinte brune foncée (M. Chevreul).

On mesure sur le mercure un certain volume d'air et on y fait passer, avec une pipette courbe, de la potasse en dissolution; s'il y a de l'acide carbonique, il se dissout dans la



(Fig. 76.)

potasse par l'agitation, et la différence des volumes donne sa proportion (*fig.* 76).

On introduit alors, dans le tube, quelques centimètres cubes d'une dissolution d'acide pyrogallique, qu'on a dissous un instant auparavant dans un peu d'eau, et l'on agite. Au bout de quelques instants, l'absorption est complète, et l'on n'a plus qu'à lire le volume, pour en conclure la proportion de l'azote et, par différence, celle de l'oxygène.

*Avantages.* Ce procédé fournit l'acide carbonique. Il est sans danger, et si rapide que la température et la pression ne varient pas sensiblement pendant l'expérience.

On peut, à la rigueur, opérer sur l'eau; l'éprouvette étant remplie d'air à quelques centimètres cubes près, on y passe d'abord un fragment de potasse, on agite et on ajoute ensuite un peu d'acide pyrogallique solide, enveloppé dans du papier de soie.

Ces procédés par les réactifs absorbants sont très-fréquemment employés, en raison de leur rapidité, mais ils présentent divers inconvénients qui doivent les faire proscrire, lorsqu'il s'agit d'exécuter des analyses de précision.

1°. L'oxygène absorbé ne peut être remis en liberté, et dès lors le dosage de l'azote n'est pas vérifié et confirmé par celui de l'oxygène.

2°. Quelquefois le réactif absorbant dégage une certaine quantité de gaz qu'il tient en dissolution.

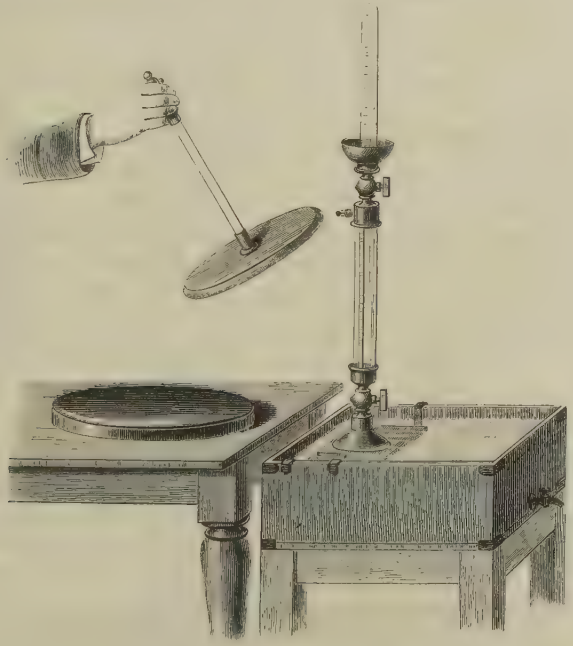
3°. Souvent il y a des incertitudes relativement à l'état hygrométique de l'air.

4°. Enfin, la capillarité variant avec les divers liquides, amène des erreurs dans la mesure des volumes.

185. 4° **Analyse eudiométrique.** — Ce procédé a sur les

précédents divers avantages, et notamment celui de se prêter à plusieurs vérifications.

L'eudiomètre de Volta (151) est l'appareil qui a servi, malgré ses imperfections, entre les mains habiles de Gay-Lussac et de Humboldt, à établir la véritable composition de l'air (*fig.* 77).



(Fig. 77.)

Répétons cette analyse sur 100 volumes d'air atmosphérique. Après les avoir fait passer dans l'eudiomètre, on y introduit 100 volumes d'hydrogène.

Une étincelle électrique opère la combinaison de l'oxygène de l'air avec l'hydrogène. On transvase le gaz restant dans le tube qui a servi à la mesure des gaz, ce qui est facile, puisqu'il se visse sur l'eudiomètre, et on note son volume.

Il est de 137 : donc 63 ont disparu pour former de l'eau

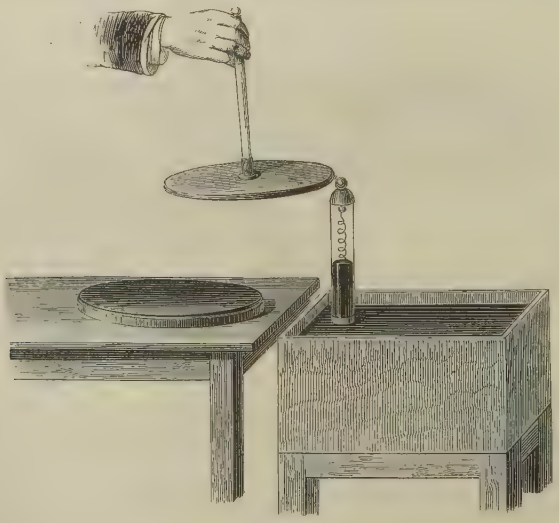
et comme celle-ci contient $\frac{1}{3}$ de son volume d'oxygène, les 100 volumes d'air renferment $\frac{63}{3} = 21$ volumes d'oxygène.

1re *vérification.* On introduit 50 volumes d'oxygène dans le résidu, ce qui le porte à 187 et on y dirige ensuite une étincelle électrique : le volume se réduit à 100; il a donc disparu 87 volumes qui renferment les $\frac{2}{3}$ d'hydrogène, c'est-à-dire 58.

Par conséquent, les 137 volumes, constituant le premier résidu, renfermaient $137 - 58 = 79$ volumes d'azote. Ces 79 d'azote, réunis aux 21 d'oxygène, constituent les 100 volumes d'air employés.

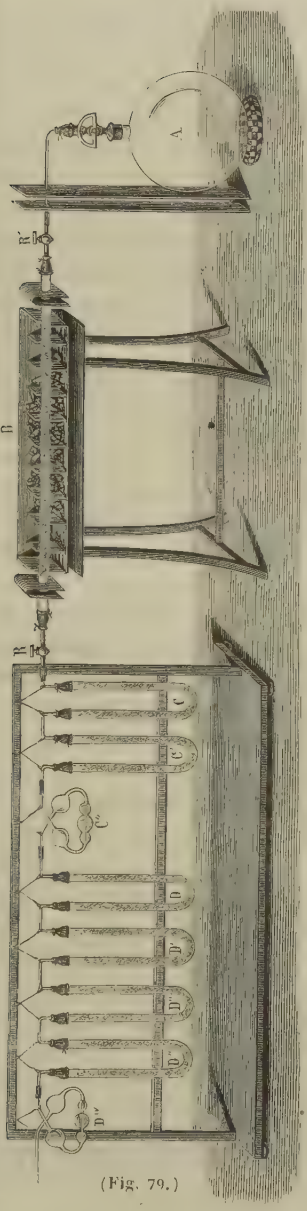
2e *vérification.* En mettant un bâton de phosphore dans les 100 volumes qui constituent le 2e résidu, il disparaît 21 d'oxygène et il reste 79 d'azote.

La solubilité différente des gaz oxygène, hydrogène et azote dans l'eau (30) est une cause d'erreur qu'on évite en substituant à l'eudiomètre à eau un des eudiomètres à mercure (*fig.* 78).



(Fig. 78.)

Il est évident que l'on doit faire subir à chacun des volumes observés, les corrections ordinaires de température et de pression (182).



(Fig. 79.)

186. **Méthodes par les poids.** — *Procédé Dumas et Boussingault.*

*Principe.* On dirige de l'air, débarrassé d'acide carbonique et de vapeur d'eau, sur de la tournure de cuivre chauffée. L'oxygène est absorbé en totalité, et l'azote se rend dans un ballon vide, où on le pèse (*fig.* 79).

A, ballon de 15 à 20 litres.

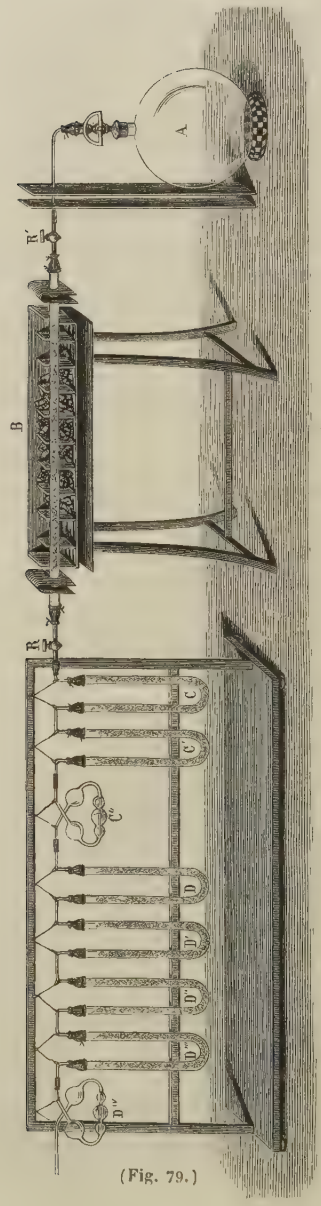
B, tube en verre vert entouré de clinquant, rempli de cuivre et muni de deux robinets R R′.

C, C′, C″, trois tubes destinés à retenir la vapeur d'eau. — Les deux tubes en U contiennent de la pierre ponce, humectée d'acide sulfurique concentré. — Le tube à boules de Liebig renferme de l'acide sulfurique concentré.

D, D′, D″, D‴, D⁗, cinq tubes destinés à retenir l'acide carbonique. Les deux tubes en U, les plus rapprochés du ballon, renferment de la potasse caustique en morceaux. Les deux autres tubes en U renferment de la pierre ponce, humectée de potasse. Le tube de Liebig contient une solution concentrée de potasse.

Le tube horizontal, qui est à l'extrémité, aspire l'air hors de la chambre.

Avant l'expérience, on fait le vide dans le ballon et dans le tube à cuivre et on les pèse ; soient P




(Fig. 79.)

et $p$ leur poids. On chauffe ensuite le cuivre et on ouvre très-faiblement les robinets. L'air extérieur pénètre dans les tubes en U, s'y purifie et abandonne son oxygène au cuivre; on ouvre successivement les robinets d'une façon plus complète, en se guidant sur le passage des bulles dans les tubes de Liebig, passage qui doit être toujours très-lent.

Lorsque l'air cesse de les traverser, on enlève le feu et l'on ferme les robinets.

On pèse 1° le ballon, soit P′ son poids; 2° le tube plein de cuivre oxydé et d'azote, soit $p'$ son poids; 3° ce tube après y avoir fait le vide, soit p″ son poids.

Le poids de l'oxygène est égal à $(p''-p)$; celui de l'azote est égal à $(P' - P) + (p'' - p')$; le poids de l'air pur qui les a fournis est évidemment la somme de ces quantités.

187. **Composition de l'air.**

1°. *En poids :*

| | |
|---|---|
| Azote — | 77 |
| Oxygène — | 23 |
| | 100 |

2°. *en volumes.*

On a pour l'azote :

$$77 = x \times 0{,}971$$

$$x = \frac{77}{0{,}971} = 79.19$$

On a pour l'oxygène :

$$23 = y \times 1.1056$$

$$y = \frac{23}{1,1056} = 20,81$$

La composition de l'air est sensiblement la même dans les divers points du globe. Ce fait, d'une haute importance, résulte d'une foule d'analyses faites par des expérimentateurs différents : Gay-Lussac et Humboldt, MM. Dumas, Boussingault, Brunner, Regnault, Lewy, etc., sur de l'air pris dans les localités les plus éloignées et à des hauteurs très-diverses ; à Paris, en Suisse, en Danemark, sur le Chimboraçaô, à Santa-Fe de Bogota ; au pied des Alpes et à leur sommet ; à la surface du sol et en ballon à 7,000 mètres de hauteur, etc.

On peut cependant, dans certains cas, trouver des différences appréciables. Ainsi Lewy a constaté que l'air, pris à la surface de la mer du Nord, contenait seulement 22,6 pour cent d'oxygène. Ce résultat ne prouve pas la variabilité de la composition de l'atmosphère ; il s'explique par l'absorption considérable d'oxygène que les animaux peuplant la mer opèrent sans cesse, ce qui le raréfie nécessairement à la surface.

Ce phénomène se complique d'un autre. Lewy a constaté que l'air, pris au large pendant le jour, renferme un peu plus d'oxygène que pendant la nuit. Cela tient à ce que la solubilité des gaz croît, lorsque la température baisse, et que l'oxygène est plus soluble dans l'eau que l'azote. Pendant la nuit, l'air se dissout en plus grande quantité, et comme l'oxygène est plus soluble que l'azote, il reste moins du premier à la surface. L'inverse a lieu pendant le jour : une partie de l'air dissous est chassée par suite de l'élévation de la température, et comme il contient une proportion d'oxygène plus grande que celle qui est dans l'air, cet oxygène devient en excès.

En résumé, la composition de l'air est invariable dans les divers points du globe d'une façon générale, mais elle peut varier en raison de circonstances particulières.

La composition de l'air ne varie pas d'une façon sensible

carbone et l'hydrogène protocarboné qui n'y manquent jamais lorsque la lumière est intervenue. »

Comme l'oxyde de carbone est un gaz beaucoup plus toxique que l'acide carbonique, et que sa production a lieu surtout avec les végétaux aquatiques, M. Boussingault a émis l'idée que ce gaz délétère est peut-être la cause de l'insalubrité des pays marécageux.

Nous ajouterons qu'on n'a pas constaté directement la présence de l'oxyde de carbone dans l'atmosphère.

* 190. **Ammoniaque.** — Il existe de l'ammoniaque dans l'air : il ne peut en être autrement, car il y a sans cesse, à la surface du sol, des matières animales qui se décomposent, et l'ammoniaque est le produit dans lequel se résout l'azote des matières organiques qui se putréfient, quand la vie les a abandonnées.

Le meilleur moyen de s'en assurer, est d'analyser la pluie, parce que l'ammoniaque est extrêmement soluble dans l'eau.

L'eau de pluie des grandes villes, de Paris par exemple, est bien plus chargée d'ammoniaque que l'eau de pluie de la campagne.

Un litre d'eau de pluie, tombée en Alsace, contenait $0^{gr}.00042$ d'ammoniaque ; il en renfermait 0,00308 à Paris.

L'ammoniaque est beaucoup plus abondante dans l'eau recueillie au commencement d'une pluie qu'à la fin. La neige, le brouillard, la rosée renferment de l'ammoniaque.

* 191. **Ozone, acide azotique.** — La présence de l'ozone dans l'air (134), la combinaison directe de l'azote avec l'oxygène sous l'influence des étincelles électriques (215), la transformation de l'ammoniaque en acide nitrique sous l'influence des corps poreux (220.4°) doivent nécessairement amener de l'acide nitrique dans l'air ; c'est aujourd'hui un fait incontesté. M. Cloez a montré qu'il s'y trouvait également des vapeurs nitreuses.

L'acide nitrique se trouve le plus souvent à l'état de nitrate d'ammoniaque ; un litre d'eau de pluie tombée à la campagne renfermait $0^{mg}.184$ d'acide nitrique par litre. La neige, le brouillard, la rosée en contiennent encore davantage ; un épais

brouillard renfermait, à Paris, $10^{mg}.10$ d'acide nitrique par litre (19 décembre 1857. Boussingault).

Ces principes azotés jouent un grand rôle dans la végétation.

* 192. **Autres matières et notamment sodium, iode, phosphore.** — On trouve toujours du sel (NaCl) dans les poussières qui sont dans l'air; cette quantité devient notable sur le bord de la mer.

M. Chatin affirme avoir trouvé de l'iode dans l'air; la question est encore controversée.

Les poussières minérales contenues dans l'air renferment du carbonate et du phosphate de chaux. Cette dernière substance est un engrais excellent.

* 193. **Poussières organiques.** — Enfin, l'air renferme des matières organiques de différentes sortes, et notamment des êtres organisés, parmi lesquels sont les germes des moisissures qui se développent dans les liquides fermentescibles exposés à l'air.

La présence de ces germes, contestée pendant longtemps, a été mise hors de doute par les expériences de Spallanzani, Schwann, Milne-Edwards, Dumas, Payen, de Quatrefages, Claude Bernard et Pasteur. Nous citerons seulement l'expérience suivante :

M. Bernard plaça dans deux ballons un liquide fermentescible, chassa l'air par une ébullition prolongée et fit rentrer, dans un des ballons, de l'air ordinaire, et dans l'autre, de l'air sortant d'un tube chauffé au rouge. Il vit bientôt se développer, dans le premier, une végétation de *Penicilium glaucum*, tandis qu'aucun être vivant ne se produisit dans le second.

La théorie, dite *des générations spontanées*, ne repose donc sur aucun fondement.

194. **L'air est un mélange.** — L'air n'est pas, comme l'eau, une combinaison chimique. En effet, les volumes de gaz qui se combinent, sont toujours entre eux dans un rapport très-simple : or cette simplicité fait tout à fait défaut dans l'air, puisqu'il est formé de 20.81 d'oxygène et de 79.19 d'azote. Les procédés par lesquels ces nombres ont été fixés, sont trop perfectionnés pour qu'il soit possible d'admettre que ces gaz

se trouvent dans le rapport de 20 à 80, c'est-à-dire de 1 à 4.

Les corps, en s'unissant, développent de la chaleur et de l'électricité : on n'en remarque aucun dégagement, quand on mêle 20,81 d'oxygène et 79,19 d'azote, et le mélange obtenu ne se distingue en rien de l'air atmosphérique.

La réfringence de l'air, sa solubilité dans l'eau et toutes ses propriétés physiques et chimiques, sont celles que possède un mélange d'oxygène et d'azote dans les mêmes proportions.

Nous insisterons seulement sur sa solubilité. Si l'air est une combinaison, celui qui est dissous dans l'eau doit avoir la composition de l'air atmosphérique; mais s'il est un mélange, la composition de l'air de l'eau doit en être différente, en raison de la différence de solubilité de l'azote et de l'oxygène.

L'expérience donne gain de cause à cette dernière hypothèse, car l'air de l'eau renferme environ 33 d'oxygène et 67 d'azote, pour cent.

On peut aller plus loin : si l'air est un mélange, il est très-facile de calculer, d'après les lois de solubilité (30), la composition que doit avoir l'air de l'eau.

Admettons que la pression atmosphérique soit de $0^m,76$ et que l'air renferme exactement un cinquième d'oxygène et quatre cinquièmes d'azote, la pression exercée par l'oxygène sera :

$$\frac{1}{5} \times 0^m.76$$

et la pression exercée par l'azote sera :

$$\frac{4}{5} \times 0^m.76$$

Comme un litre d'eau dissout 0,0414 d'oxygène et 0,0203 d'azote, la quantité d'oxygène dissoute dans un litre d'eau sera : .

$$\frac{1}{5} \times 0{,}0414 = 0^l.0082$$

la quantité d'azote dissoute dans un litre d'eau sera :

$$\frac{4}{5} \times 0{,}0203 = 0^l.0163$$

et la composition de l'air de l'eau sera :

| | | | |
|---|---|---|---|
| Oxygène | 0,0082 | ou en centièmes | 33.7 |
| Azote | 0,0163 | | 66.3 |
| | 0,0245 | | 100.0 |

Ce rapport est sensiblement celui que nous avons indiqué plus haut d'après de nombreuses analyses.

La théorie du phlogistique était généralement admise, lorsque Bayen fit voir que le *précipité per se* (oxyde de mercure) se change en mercure par l'action de la chaleur seule. Ce fait embarrassa, mais on répondit à cette objection que le phlogistique du charbon traversait le verre pour aller phlogistiquer l'oxyde de mercure.

Lorsqu'en pesant l'oxyde de mercure et le mercure qu'il produit, on prouva que ce dernier pesait moins que l'oxyde, on ne se tint pas davantage pour battu et on admit que le phlogistique avait un poids négatif, qu'il rendait plus légers les corps auxquels il s'unissait.

Des hommes d'un très-grand mérite, Priestley, par exemple, aveuglés par la théorie du phlogistique, admirent jusqu'à la fin de leur vie de pareilles explications, sans vouloir reconnaître la lumière que Lavoisier apportait sur cette question.

M. Dumas résume ainsi la découverte de Lavoisier dans ses leçons de philosophie chimique, page 188 :

« Le phlogistique n'existe pas. »

« L'air du feu, l'air déphlogistiqué (l'oxygène) est un corps simple. »

« C'est lui qui se combine aux métaux que vous calcinez. »

« C'est lui qui transforme le soufre, le phosphore, le charbon en acides. »

« C'est lui qui constitue la partie active de l'air ; il alimente la flamme qui nous éclaire, le foyer qui nous alimente. »

« C'est lui qui, dans la respiration des animaux, change leur sang veineux en sang artériel, en même temps qu'il développe la chaleur qui leur est propre. »

« Il forme la partie essentielle de la croûte du globe toute entière, de l'eau, des plantes et des animaux. »

« Par ces quelques phrases, Lavoisier venait d'anéantir toutes les imaginations, dont la vanité des écoles philosophiques se berçait depuis deux mille ans, tout comme il venait d'anéantir les doctrines fausses qu'une expérience incomplète avait suggérées à Stahl. »

Au fond, la théorie de Stahl rendait compte des phénomènes; mais partant d'une idée fausse, elle les expliquait en sens in-

verse de la réalité. En effet, pour passer de la théorie du phlogistique à celle de Lavoisier, il suffit de mettre le mot *oxyder* à la place du mot *déphlogistiquer*, et le mot *désoxyder* à la place du mot *phlogistiquer :* il suffit, en résumé, de mettre *plus* où il y a *moins*, et réciproquement. Ce qui a fait le grand mérite de Lavoisier et ce qui doit le faire considérer comme le père de la chimie moderne, c'est qu'au lieu d'avoir égard seulement à l'aspect des corps brûlés, il a pris en considération, outre le changement dans la forme, le changement dans le poids. La balance a été son guide dans ses nombreux travaux; elle lui a permis de poser ce principe fondamental : *rien ne se perd*, *rien ne se crée dans la nature*, et les immenses progrès, que la chimie a réalisés depuis cette époque, tiennent à ce qu'à son exemple, on a poursuivi l'étude des phénomènes, la balance à la main (69).

## CHALEUR DE COMBUSTION.

196. **Origine de cette chaleur.** — Quand un corps brûle, ou généralement, quand deux corps se combinent, il se produit de la chaleur; si cette chaleur est suffisante, il en résulte de la lumière.

Dans la théorie de Stahl, on supposait que la chaleur dégagée provenait du départ du phlogistique. Plus tard, on l'attribua au rapprochement des molécules qui s'unissent, puis à la faible capacité calorifique des composés, comparée à celle de leurs éléments.

Ces raisons sont inadmissibles, parce que certains gaz s'unissent sans condensation et que la capacité des composés pour la chaleur est souvent aussi grande que celle de leurs éléments, même lorsque ceux-ci sont gazeux et que les composés sont solides ou liquides.

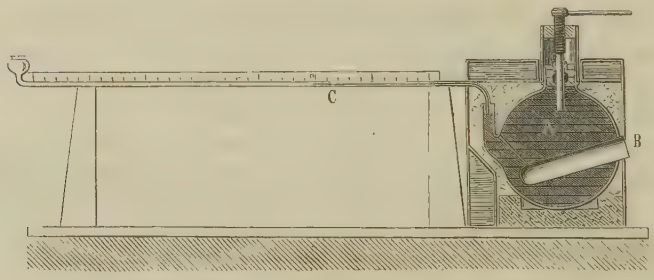
Berzélius chercha la cause de cette chaleur dans l'électricité : selon lui, les corps qui se combinent, renferment des électricités contraires; ces électricités se neutralisent au moment de la combinaison et cette neutralisation développe de la chaleur.

On admet aujourd'hui, qu'au moment où les corps se combinent, leurs molécules se précipitent les unes sur les autres, qu'il en résulte un choc qui produit de la chaleur, et que la chaleur est d'autant plus forte que la précipitation est plus rapide.

197. **Détermination de cette chaleur.** — La chaleur, dégagée dans les combustions, est très-variable. On la détermine au moyen d'appareils nommés calorimètres. Dulong a commencé l'examen de cette question, qui a été étudiée avec les plus grands soins, dans ces dernières années, par MM. Favre et Silbermann. Ces deux savants ont également mesuré les quantités de chaleur qui se dégagent dans les combinaisons chimiques par voie humide.

La méthode dont ils ont fait usage est très-prompte, très-exacte, et permet d'opérer sur de petites quantités de matière.

**Calorimètre à mercure de MM. Favre et Silbermann.** — On peut le considérer comme un thermomètre, dont la boule A possède une capacité d'un litre (*fig.* 80). On opère les com-




(Fig. 80.)

bustions et les réactions au milieu de ce ballon, de sorte que la chaleur dégagée sert uniquement à échauffer la masse mercurielle et à la faire dilater. Les variations dans le volume sont appréciées sur la tige de ce thermomètre C, qui est un tube étroit, divisé en parties d'égales capacités et ouvert à son extrémité libre. On évite toute déperdition de chaleur pour l'instrument, en l'enfermant dans une boîte, au milieu de coton.

Quand on commence une expérience, on amène au point 0 l'extrémité de la colonne mercurielle, au moyen d'un piston

plongeur en acier, qu'on met en mouvement avec une manivelle.

Les réactions s'opèrent au milieu du ballon A dans un tube mince, en fer ou en platine, par conséquent bon conducteur de la chaleur et inattaquable par le mercure ; ce tube est la moufle de l'appareil : on y place un tube en verre mince qui reçoit les substances soumises à l'expérience. Il est baigné dans 100 g. de mercure environ et retenu en place par un bouchon de liége.

198. **Équivalents calorifiques.** — MM. Favre et Silbermann ont comparé les quantités de chaleur, dégagées par des masses proportionnelles aux équivalents chimiques de diverses substances.

Ils ont résumé ces recherches dans le tableau suivant. Chaque nombre représente la somme des unités de chaleur dégagées par une combinaison binaire, formée équivalent à équivalent, en partant du poids d'un gramme attribué à l'équivalent de l'hydrogène ; les nombres, qu'ils nomment *équivalents calorifiques*, représentent la chaleur dégagée par le poids équivalent de la combinaison qui se forme.

| | Oxydes. | Chlorures. | Bromures. | Iodures. | Sulfures. |
|---|---|---|---|---|---|
| Hydrogène.. | 34462 | 23783 | 9322 | —3606 | 2741 |
| Potassium.. | » | 100960 | 90188 | 77268 | 45638 |
| Sodium..... | » | 94847 | » | » | » |
| Zinc..... | 42451 | 50296 | » | » | 20940 |
| Fer..... | 37828 | 49651 | » | » | 17753 |
| Cuivre..... | 21885 | 28524 | » | » | 9133 |
| Plomb..... | 27675 | 44730 | 32802 | 23208 | 9556 |
| Argent..... | 6113 | 34800 | 25618 | 18651 | 5524 |

La chaleur dégagée paraît être toujours la même, quelles que soient les circonstances qui accompagnent la combustion. Ainsi, l'on admet que 3$^{gr}$ de carbone donnent toujours 24240 calories pour se changer en acide carbonique, soit que la combustion ait lieu rapidement ou lentement, dans l'oxygène ou dans l'air, soit qu'on produise d'abord de l'oxyde de carbone puis qu'on le change en acide carbonique, soit qu'on forme directement de l'acide carbonique.

La quantité de chaleur produite varie avec l'état physique

des corps qui réagissent et celui de la combinaison produite.

Ainsi, lorsqu'au lieu de produire de l'eau par l'union directe du gaz oxygène et du gaz hydrogène, on fait usage de ces deux corps déjà combinés, la chaleur est moindre, parce que les corps solides et liquides absorbent de la chaleur pour se gazéifier. Pareillement, la chaleur de combustion de l'hydrogène n'est pas comparable à celle du carbone, parce que la vapeur d'eau produite devient liquide et, par suite, dégage de la chaleur pour passer de l'état gazeux à l'état liquide, tandis que l'acide carbonique est et reste gazeux.

L'état dimorphique ou isomérique, dans lequel se trouvent les corps réagissants, influe sur la quantité de chaleur produite : on obtient des nombres thermiques différents, soit pour le phosphore, soit pour le soufre, suivant l'état que présente l'un ou l'autre de ces métalloïdes.

Il en est de même pour l'état d'agrégation du composé produit.

En général, les quantités de chaleur, dégagées par les composés successifs résultant de l'union directe de l'oxygène avec un métalloïde, vont en augmentant à mesure que l'oxydation s'élève, et il paraît même résulter des expériences de M. Favre, que les quantités de chaleur, dégagées par l'équivalent d'un même métalloïde, dans ses combinaisons en proportions multiples avec l'oxygène, sont sensiblement dans le rapport direct du nombre d'équivalents d'oxygène contenus dans les composés successifs.

Tandis que l'équivalent calorifique d'un chlorure métallique est toujours notablement supérieur à l'équivalent calorifique de l'oxyde correspondant, on observe un phénomène inverse, lorsqu'il s'agit des combinaisons des métalloïdes.

199. **Mesure de l'affinité par la chaleur dégagée.** — L'affinité étant la force qui sollicite les corps à entrer en combinaison et qui maintient la stabilité du composé formé, on peut admettre que l'affinité est d'autant plus énergique, que l'intensité de la force à mettre en jeu, pour séparer les éléments combinés, est plus considérable.

Depuis longtemps, on a admis entre l'affinité et les manifes-

tations calorifiques, une dépendance qu'on ne conteste plus aujourd'hui. L'expérience semble même montrer qu'il existe une sorte de proportionnalité entre la chaleur dégagée dans les combinaisons et le degré d'affinité.

On comprend alors que l'affinité devienne, jusqu'à un certain point, susceptible d'être mesurée par la proportion de chaleur latente qui devient sensible lorsque la combinaison se forme, et qu'il est nécessaire de rendre à cette combinaison, pour que sa décomposition se produise.

L'inspection du tableau précédent semble offrir une relation entre la stabilité du composé et la chaleur dégagée par l'équivalent. On sait, en effet, par les expériences de M. Grove et de M. H. Sainte-Claire Deville (162 bis), que l'eau se décompose par l'action d'une température à laquelle résistent l'oxyde de zinc et l'oxyde de fer, et le tableau (198) montre que les équivalents calorifiques du fer et du zinc sont supérieurs à celui de l'hydrogène.

L'union des corps met en jeu une certaine quantité de chaleur qui est le plus souvent représentée par une élévation de température. Il y a cependant des exceptions : or on remarque précisément que les corps qui sont dans ce cas, sont ceux qui ne sont pas susceptibles de s'unir directement, c'est-à-dire ceux dont l'affinité réciproque est si faible, qu'on ne peut les obtenir que par des moyens indirects. Parmi ces exceptions, nous citerons *les composés oxygénés du chlore et de l'azote.*

Puisqu'il se produit une absorption de chaleur dans la *formation* de ces composés, leur *destruction* doit s'accompagner d'un dégagement de chaleur; c'est ce qui arrive en effet. Les composés oxygénés du chlore et de l'azote se détruisent, en produisant une haute température, qui rend compte de la violence des explosions qui accompagnent la séparation de leurs éléments.

Ces faits n'ont pas encore reçu d'explication certaine. On pense qu'ils proviennent de ce que les éléments d'un composé ne s'y trouvent pas à l'état et au volume qu'ils offrent lorsqu'ils sont libres. Il est probable que l'oxygène, pour se com-

biner avec le chlore ou avec l'azote, doit éprouver une transformation qui entraîne un phénomène calorifique indépendant de l'acte de la combinaison [1].

200. **Phénomènes lumineux.** — Quand on porte un corps solide vers 400°, il commence à rougir. Vers 900° ou 1000°, il est tellement lumineux, qu'il paraît blanc. De 1500° à 2000°, son éclat est éblouissant.

Les gaz ne deviennent pas lumineux dans ces circonstances. Un boulet rouge, qu'on abandonne dans l'air, ne s'entoure pas d'une auréole de gaz lumineuse ; quand on fait passer de l'air dans un tube de porcelaine fortement rougi, il en sort complétement obscur, tandis que les poussières qu'il entraîne s'en échappent incandescentes.

## FLAMME.

201. **Définition.** — Voici celle qu'a donnée Davy, qui a fait de la flamme une étude approfondie :

« *La flamme est une matière gazeuse, chauffée au point d'être lumineuse.* »

La température des flammes surpasse la température du rouge blanc, car l'air, sans être lumineux, peut communiquer ce degré de chaleur. Si l'on prend un fil fin de platine, qu'on le tienne, en dehors de la flamme d'une lampe à alcool mais à une distance très-faible, le fil devient rouge blanc, quoiqu'il soit dans de l'air tout à fait obscur.

202. **Éclat des flammes.** — Les flammes doivent leur éclat aux corps solides qui s'y trouvent portés au rouge. Ainsi, le soufre brûle avec une faible lumière, parce que le produit de sa combustion, l'acide sulfureux, est gazeux, tandis que le phosphore répand, en brûlant, une lumière éblouissante parce que l'acide phosphorique est solide.

Le gaz de l'éclairage ordinaire, le gaz produit par une chandelle ou une bougie, donnent une flamme très-éclatante, parce qu'ils sont formés de carbures d'hydrogène qui se

[1] Favre. Thèse présentée à la Faculté des Sciences de Paris, 1853.

détruisent et qui déposent dans la flamme des parcelles de charbon, portées au rouge.

Le gaz hydrogène fournit, en brûlant, une flamme à peine visible, parce que le produit de sa combustion est un gaz, de la vapeur d'eau. On rend cette flamme éblouissante, en y introduisant du platine, de la chaux, ou en mêlant l'hydrogène à des carbures d'hydrogène.

203. **Phénomènes qui accompagnent la combustion.** — Les corps combustibles prennent feu dans l'air, à des températures très-diverses. L'hydrogène phosphoré s'enflamme au-dessous de 0°, le phosphore prend feu vers 60°, le charbon brûle au rouge.

Quand un corps a pris feu en un de ses points, la combustion se continue, si la chaleur, produite par la combustion du point enflammé est suffisante pour porter les parties voisines à la température d'inflammation. En conséquence, plus la température d'inflammation est basse, plus il y a chance qu'elle continue. Du phosphore, enflammé en un point, continue à brûler, tant qu'il y a de l'air ; du charbon mal embrasé s'éteint le plus souvent.

La densité, la conductibilité et l'état de division, ont aussi une grande influence sur la combustion. Un charbon léger brûle mieux qu'un charbon dense; un charbon conduisant bien la chaleur s'allume difficilement, parce que la chaleur se répand aussitôt dans la masse entière; les corps en poudre sont très-combustibles, parce que chaque grain n'enflamme que les grains voisins, et qu'alors la combustion se communique de proche en proche.

Pour arrêter une combustion, il faut, ou 1°, supprimer l'accès de l'air, ou 2°, amener le corps brûlant à une température inférieure à celle de son inflammation.

1° On éteint les feux de cheminées en bouchant la cheminée, ou en y brûlant un corps qui s'empare de l'oxygène et l'empêche d'arriver sur la suie embrasée.

2° On éteint une bougie en envoyant sur la flamme une grande quantité d'air froid, qui agit seulement en raison de la basse température : si on employait moins d'air, il pourrait agir par son oxygène et activer la combustion.

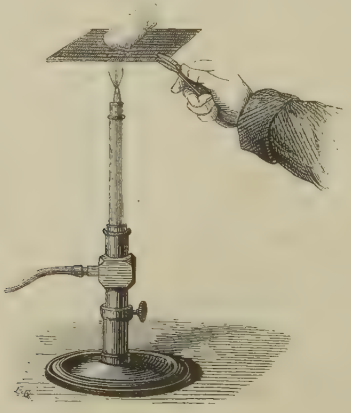
On éteint un incendie en projetant de grandes quantités d'eau froide dans le foyer d'inflammation.

4 volumes d'hydrogène ou 11 volumes d'oxygène, introduits dans un volume de gaz détonant, formé par l'oxygène et l'hydrogène, lui enlèvent son inflammabilité en refroidissant le mélange.

Quand on mêle 1 volume d'hydrogène protocarboné et 8 volumes d'air, on a une détonation violente. Elle s'affaiblit, si la quantité de l'un ou l'autre gaz croît, et elle cesse d'avoir lieu, s'il y a 16 volumes d'air pour un d'hydrogène protocarboné.

204. **Emploi des toiles métalliques.** — Enfin, les corps bons conducteurs offrent un moyen de refroidir les flammes; Davy a tiré un heureux parti de l'emploi des toiles métalliques, dans la construction de la lampe de sûreté, par le moyen de laquelle on évite les explosions si dangereuses que cause l'hydrogène protocarboné dans l'intérieur des mines [1].

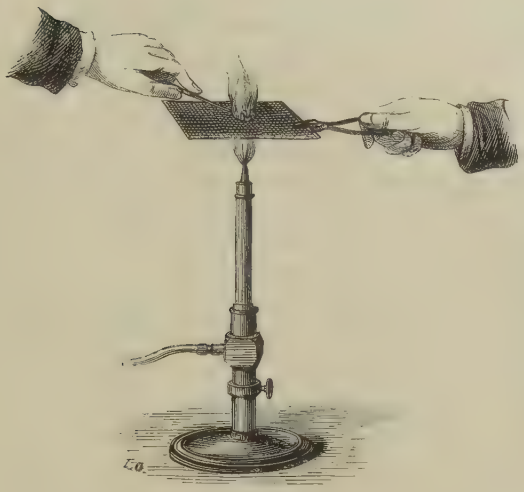
Si l'on écrase une flamme avec une toile métallique, le feu est immédiatement arrêté (*fig.* 81); il passe seulement de la



(Fig. 81.)

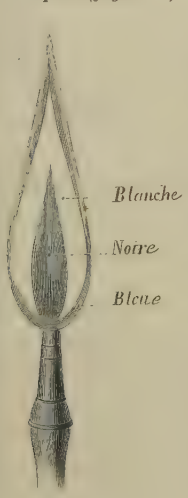
fumée à travers les mailles de la toile. Cette fumée est formée par les gaz combustibles de la flamme, car elle prend feu si on en approche un corps enflammé (*fig.* 82).

[1] Voir hydrogène protocarboné.



(Fig. 82.)

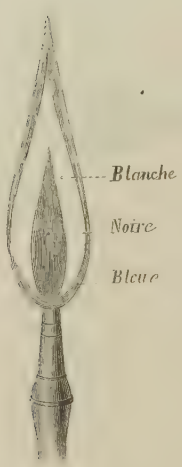
205. **Constitution de la flamme.** — Considérons un jet de gaz de l'éclairage, s'échappant par une seule ouverture cylindrique (*fig.* 83).




(Fig. 83.)

La flamme présente trois couches concentriques : la partie centrale est *obscure* parce qu'elle est formée de gaz ne brûlant pas encore. On constate ce fait d'une façon certaine, en regardant d'en haut une flamme écrasée par une toile métallique. Si l'on a ménagé une petite ouverture dans la toile, on peut introduire dans cette couche obscure, une allumette soufrée ou même phosphorique, sans qu'elle prenne feu.

Cette partie centrale brûle sur ses bords et produit une zone *lumineuse*, concentrique, qui constitue la majeure partie de la flamme. Elle doit sa lumière au charbon, provenant de la destruction des carbures d'hydrogène, qui s'y trouve libre et porté au rouge. La température n'y est pas très-haute, parce que



(Fig. 83.)

le corps combustible s'y trouve en grand excès sur l'air et, par suite, que la combustion y est imparfaite.

On place, dans cette partie, les corps que l'on veut désoxyder ; on la désigne sous le nom de *flamme réductrice* ou *de feu de réduction*.

La flamme est de moins en moins éclairante, à mesure qu'elle est plus éloignée de la partie centrale ; elle est terminée par une frange, à peine visible vers le milieu de la hauteur de la flamme, légèrement jaune vers le haut et bleue vers le bas, qui constitue la troisième couche de la flamme. Son éclat est très-faible, parce qu'il n'y reste plus de charbon libre. C'est la partie la plus chaude ; un fil de platine y blanchit instantanément, ce qui n'arrive pas dans la deuxième zone et à plus forte raison dans la couche centrale. Si le fil est suffisamment fin, il peut fondre dans cette partie qu'on désigne sous le nom de *flamme oxydante* ou *de feu d'oxydation*.

La partie inférieure de cette couche est bleue, parce qu'il y brûle de l'hydrogène protocarboné et surtout de l'oxyde de carbone. Ces produits sont dus à l'action d'une faible chaleur sur le gaz qui afflue en ces points, voisins de l'orifice d'arrivée.

La constitution de la flamme d'une chandelle, d'une bougie, est analogue à la précédente. La partie centrale est formée par les produits gazeux résultant de la décomposition du corps gras aspirés par la mèche (oxyde de carbone, carbures d'hydrogène).

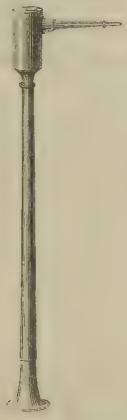
206. **Chalumeaux à oxygène et à air.** — 1° *Chalumeau à oxygène.* — Cet appareil, très-rarement employé, se compose d'une vessie remplie d'oxygène, munie d'une armature en cuivre portant un robinet et un tube à ouverture capillaire.

On comprime la vessie et on dirige le jet d'oxygène sur la flamme d'une bougie ou d'une lampe à alcool : la flamme est assez chaude, pour qu'il soit possible d'y fondre un fil de platine d'un demi-millimètre de diamètre.

2° *Chalumeau à air.* — Le chalumeau le plus simple se compose d'un tube conique en laiton, terminé, d'un côté, par une embouchure en ivoire, et de l'autre, par un tube incliné à angle droit, muni à son extremité d'un orifice très-étroit (*fig.* 84).

On l'a modifié de la façon suivante : le tube, muni de l'embouchure en ivoire, s'emmanche, par l'autre extrémité, dans un petit réservoir d'air sur lequel s'adapte également l'autre tube, qu'on termine par un ajutage en platine (*fig.* 85).

(Fig. 84.)



(Fig. 85.)

Pour se servir du chalumeau, on place l'embouchure entre les lèvres, on aspire par le nez de l'air extérieur et on le chasse dans l'appareil, en comprimant les muscles des joues.

Avec un peu d'habitude, on arrive à produire cette aspiration et cette compression de l'air, d'une façon régulière et continue, et on ne se fatigue pas. Il ne faut pas insuffler dans le chalumeau, de l'air venant des poumons, parce que cet air contient peu d'oxygène et beaucoup d'acide carbonique et qu'on serait rapidement essouflé.

On dirige l'air dans la flamme d'une lampe à alcool, d'une bougie ou d'une chandelle. La flamme se recourbe sous forme d'un dard, composé de trois parties concentriques (*fig.* 86).

(Fig. 86.)

La partie extérieure *c* est pâle, à peine visible, parce qu'il s'y trouve un excès d'oxygène : on y place les substances qu'on veut oxyder. L'excès d'air qui se trouve dans cette partie, abaisse sa température, mais elle est suffisante pour le *grillage* de la plupart des corps.

La partie intermédiaire *b* est très-brillante, parce qu'il s'y trouve du charbon porté au rouge; on y met les matières qu'on veut *désoxyder, réduire.*

La partie intérieure *a* est bleue vers la pointe. C'est à cette extrémité que se trouve le maximum de température, parce qu'il y arrive une quantité d'air suffisante, mais non en excès, et que les deux autres couches la préservent du refroidissement. On y introduit les corps qu'on veut porter à une très-haute température, sans en produire l'oxydation.

Les matières qu'on essaye au chalumeau sont placées à l'extrémité d'un fil de platine recourbé en anneau, sur une toute petite capsule en terre, ou encore dans une cavité creusée dans un morceau de charbon de bois.

207. **Coloration des flammes.** — Les flammes se colorent quand on y introduit certaines substances, et à chacune correspond une teinte déterminée.

| | | |
|---|---|---|
| Le sodium produit une coloration | | jaune. |
| Le potassium | — | violette. |
| Le lithium | — | rouge. |
| Le strontium | — | rouge. |
| Le barium | — | verte. |
| Le calcium | — | jaune. |
| Le cuivre | — | bleue. |

Les feux de Bengale sont formés par un mélange de poudre et de matières salines douées de la propriété de colorer les flammes.

On tire également parti de cette propriété en analyse qualitative. On pulvérise le sel à reconnaître, et on plonge dans la poudre l'extrémité d'un fil de platine mouillé. Une certaine quantité de cette poudre s'attache au fil de platine; on la place au milieu d'une flamme peu éclairante, et on examine si la flamme prend une coloration particulière.

Ce procédé n'est applicable que dans un petit nombre de cas.

208. **Analyse spectrale : Nouveau procédé d'analyse de MM. Bunsen et Kirchoff.** — Quand un rayon de lumière blanche tombe sur un prisme en verre, ce rayon éprouve une déviation et une décomposition; si le prisme est placé à l'ouverture d'une chambre noire, on obtient une image allongée et diversement colorée qu'on nomme *un spectre.*

Quand on place devant un prisme une flamme très-peu éclairante et qu'on y introduit certaines vapeurs combustibles, ou les composés volatils de ces corps, on voit apparaître sur le spectre *à peine visible* de cette flamme, certaines raies *brillantes*, qui varient en nombre, en position, en étendue et en éclat, avec la nature du corps employé.

Le sodium fournit deux lignes jaunes, si rapprochées qu'elles se confondent d'ordinaire; elles correspondent, par leur place, à deux raies obscures du spectre solaire, que Fraünhofer a désignées par la lettre D; le potassium donne deux raies : l'une rouge correspond à la raie A du spectre solaire, l'autre est dans le violet à l'autre extrémité du spectre. Le lithium fournit deux raies principales, dont l'une, d'un rouge très-vif, est comprise entre les raies B et C, et dont l'autre est dans le jaune.

Le strontium est caractérisé par six belles raies rouges, une raie orange et une raie bleue.

L'expérience suivante, relatée dans le mémoire de MM. Bunsen et Kirchoff, donne une idée de la sensibilité de la méthode d'analyse qu'ils ont basée sur ces principes :

« Nous avons fait détoner 3 milligrammes de chlorate de soude, mélangés avec du sucre de lait, dans l'endroit de la salle le plus éloigné possible de l'appareil, tandis que nous observions le spectre de la flamme non éclairante d'une lampe à gaz; la pièce dans laquelle nous avons fait l'expérience mesure environ 60 mètres cubes. Après quelques minutes, la flamme se colorant en jaune fauve, présenta avec une grande intensité la raie caractéristique du sodium, et cette raie ne s'effaça complétement qu'après 10 minutes.

D'après la capacité de la salle et le poids du sel employé pour l'expérience, on trouve facilement que l'air de la salle ne

contenait en suspension que $\frac{1}{20000000}$ de son poids de sodium. En considérant qu'une seconde suffit pour observer très-commodément la réaction, et que pendant ce temps, la flamme emploie 50 centimètres cubes ou $0^{gr}.064\,7$ d'air ne contenant que $\frac{1}{20000000}$ de milligrammes de sel de soude, on peut calculer que l'œil perçoit très-distinctement la présence de moins de $\frac{1}{3000000}$ milligrammes de sodium.

La découverte de cette méthode a conduit immédiatement à la découverte de trois métaux. MM. Bunsen et Kirchoff, ayant soumis à ce mode d'analyse les eaux-mères des salines de Durckheim, remarquèrent deux lignes bleues non encore observées. Ils évaporèrent 44,000 litres de cette eau et ils en retirèrent 25 à 30 grammes du chlorure d'un métal nouveau, qu'ils nommèrent le cæsium (de cæsius, *bleu*).

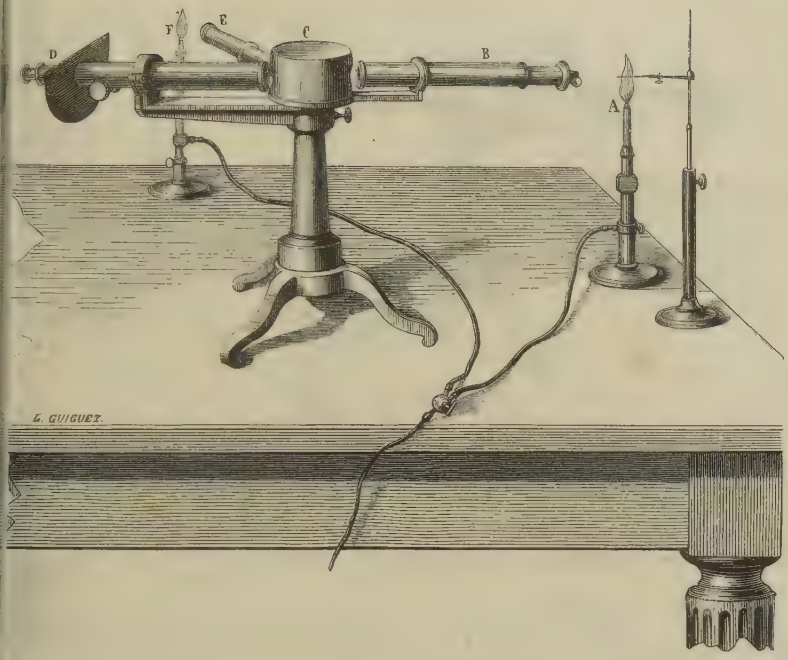
Peu après, le lépidolithe de Saxe leur fournit un second métal alcalin, caractérisé par deux belles raies rouges qui lui valurent le nom de rubidium (de rubidus, *rouge*).

Enfin, au mois de mars de 1861, M. Crookes a trouvé, dans les dépôts sélénifères et tellurifères des fabriques d'acide sulfurique de Tilkerode (Harz), une nouvelle substance caractérisée par une raie verte extrêmement brillante. Il lui donna le nom de thallium (de θαλλός, *bourgeon*); mais il se méprit sur ses caractères, et crut que c'était un métalloïde voisin du soufre. M. Lamy, qui étudiait, vers la même époque, les boues qui se déposent dans les fabriques d'acide sulfurique de M. Kuhlmann, vient de constater que ce corps est un métal des mieux définis et de faire connaître ses propriétés et celles de ses principaux composés.

**Appareil pour l'analyse spectrale** (*fig.* 87).

A. Bec à gaz, peu éclairant, ou toute autre flamme faible dans laquelle on met la substance à essayer. Cette source de lumière est disposée devant une fente placée au commencement d'un tube B, au foyer principal d'une lentille convergente. Le faisceau lumineux qui passe à travers la fente donne, au sortir de la lentille, des rayons parallèles à l'axe qui tombent sur un prisme caché sous une enveloppe en laiton C.

Ces rayons forment un spectre qui est reçu dans le tube D



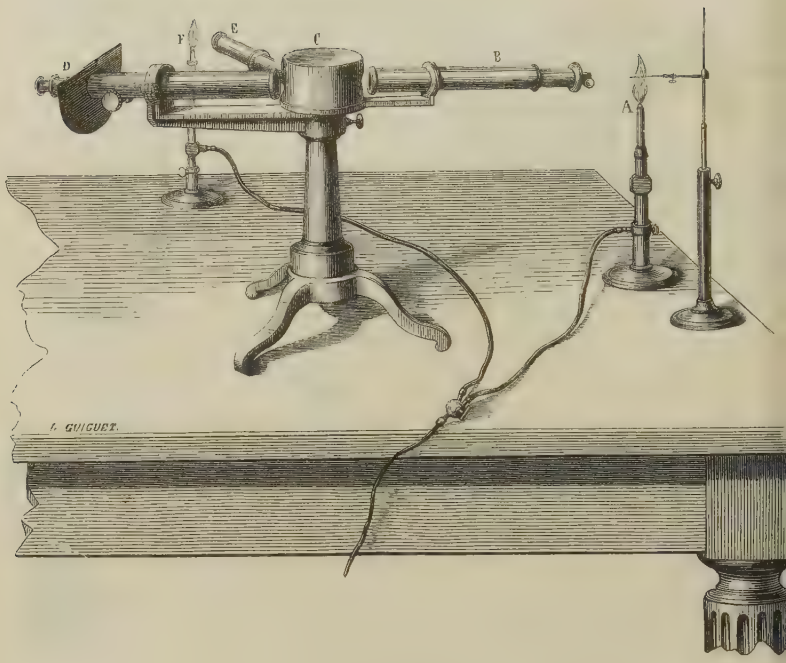

(Fig. 87.)

sur une lentille convergente. Cette deuxième lentille donne une image petite et brillante du spectre qu'on examine avec une loupe placée en D.

Afin qu'on puisse comparer les positions respectives des raies, il existe sur le côté un troisième tube E qui porte un micromètre divisé, au lieu de la fente du premier. La lumière du bec à gaz F traverse ce micromètre, puis une lentille convergente située également dans le tube E.

Les rayons sortant de ce tube tombent sur la face du prisme qui est du côté du tube D et sont renvoyés à l'œil de l'observateur qui voit à la fois le spectre et les divisions grossies du micromètre.

M. Duboscq a modifié cet appareil, de manière qu'on puisse voir à la fois deux spectres différents.




(Fig. 87.)

Un petit prisme est placé devant une des moitiés de la fente. Deux lampes sont nécessaires : l'une envoie directement sa lumière dans le tube, en passant dans la partie de la fente qui n'est pas derrière le prisme. La lumière de l'autre flamme arrive dans la lunette, après s'être réfléchie sur le prisme.

Pour faire l'expérience, on introduit dans chacune des flammes un fil fin de platine, imprégné de la matière qu'on se propose d'analyser. Ce fil de platine se fixe à un petit support mobile qu'on voit, à droite, dans la figure.

# COMPOSÉS OXYGÉNÉS DE L'AZOTE.

## CARACTÈRES GÉNÉRAUX.

L'azote donne avec l'oxygène cinq composés définis :

Le protoxyde d'azote, $AzO$, neutre,
Le bioxyde d'azote, $AzO^2$, neutre,
L'acide azoteux, $AzO^3$,
L'acide hypoazotique, $AzO^4$,
L'acide azotique, $AzO^5$.

Ces corps constituent donc une série aussi régulière et aussi simple que possible. Les quatre derniers se transforment avec une extrême facilité les uns dans les autres. Le protoxyde d'azote fournit difficilement les autres.

Le plus stable est l'acide hypo-azotique, qui ne se décompose qu'au rouge. Il donne, dans cette décomposition, de l'azote et de l'oxygène. Les quatre autres se détruisent à une température plus basse et fournissent de l'acide hypoazotique dans leur décomposition.

L'acide azotique est de beaucoup le plus important, et comme d'ailleurs il sert à les préparer tous, nous l'étudierons en premier lieu.

## ACIDE AZOTIQUE OU NITRIQUE.

**Historique.** — L'acide azotique hydraté est connu depuis les premiers temps de l'alchimie. Geber, au commencement du neuvième siècle, indique sa production par l'action de la chaleur sur un mélange de sulfate de cuivre, de salpêtre et

d'alun. Albert le Grand, au douzième siècle, a décrit quelques-unes de ses propriétés et le nomme *eau prime*, ou *eau philosophique parfaite*. Au treizième siècle, Raymond Lulle le préparait, en chauffant un mélange d'azotate de potasse (nitre) et d'argile.

La nature de ses éléments resta inconnue jusqu'à Cavendish (1784). Son analyse exacte est due à Gay-Lussac et à Davy (1816). La décomposition facile de ce corps. en acide hypoazotique et en oxygène, avait fait douter de la possibilité de l'obtenir à l'état anhydre; mais dans ces dernières années, M. H. Sainte-Claire Deville est parvenu à vaincre les difficultés devant lesquelles on avait échoué jusqu'à lui.

## ACIDE AZOTIQUE ANHYDRE.

$$Az\,O^5 = 54$$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Az | = 25.93 | — 14 | — 175 | — 2' |
| $O^5$ | = 74.07 | — 40 | — 500 | — 5' |
| | 100.00 | 54 | 675 | |

**Propriétés.** — Cet acide est solide, en cristaux incolores.

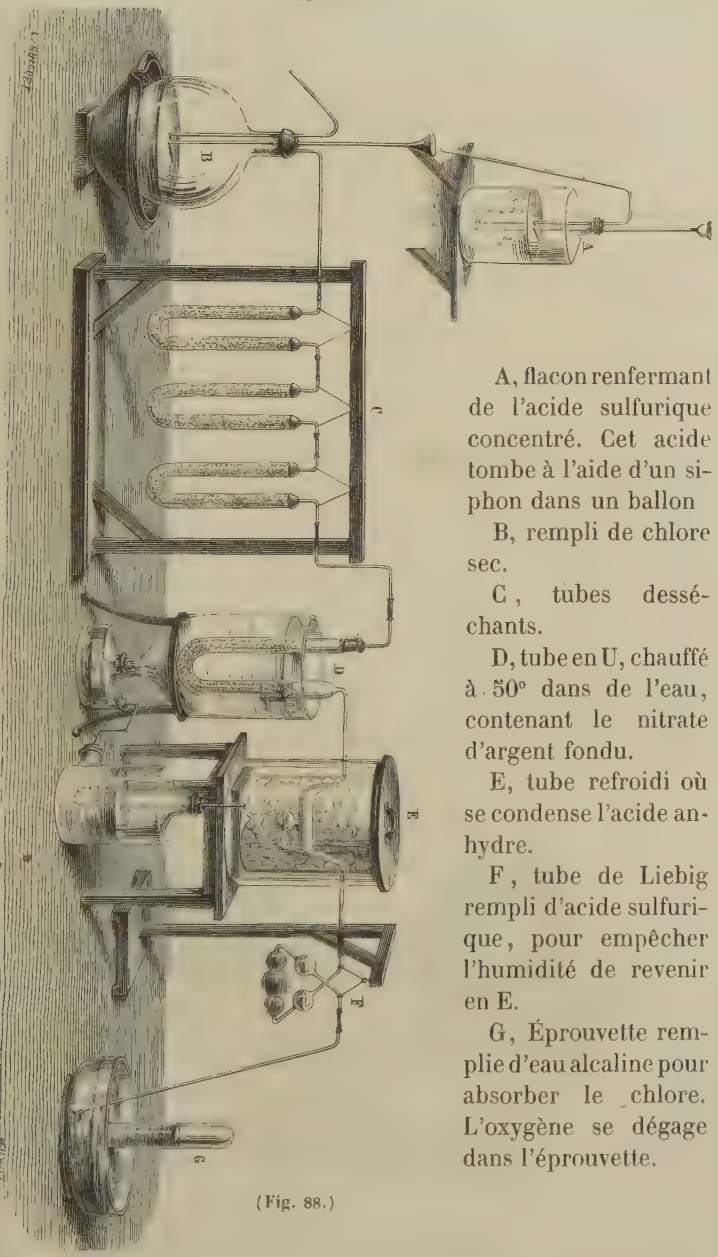
C'est un des corps les plus instables que l'on connaisse. Une température de 75° à 80° le décompose avec dégagement de chaleur et de lumière (199); il se détruit spontanément, même dans un tube scellé à la lampe, sous les plus légères influences, par l'action de la lumière, d'une agitation brusque etc.; comme il se change alors en acide hypoazotique et en oxygène, la pression fait éclater le tube.

Il fond à 29° 5 et entre en ébullition à 47°.

L'action de l'eau le transforme immédiatement en hydrate.

**Préparation.** — *Principe.* On fait réagir le chlore sec sur l'azotate d'argent fondu chauffé vers 50° (*fig.* 88) :

$$Cl + Ag\,O, Az\,O^5 = Ag\,Cl + Az\,O^5 + O$$




(Fig. 88.)

A, flacon renfermant de l'acide sulfurique concentré. Cet acide tombe à l'aide d'un siphon dans un ballon

B, rempli de chlore sec.

C, tubes desséchants.

D, tube en U, chauffé à 50° dans de l'eau, contenant le nitrate d'argent fondu.

E, tube refroidi où se condense l'acide anhydre.

F, tube de Liebig rempli d'acide sulfurique, pour empêcher l'humidité de revenir en E.

G, Éprouvette remplie d'eau alcaline pour absorber le chlore. L'oxygène se dégage dans l'éprouvette.

Cette opération est une des plus difficiles de la chimie, car on est obligé de chauffer le nitrate d'argent au point, ou même un peu au-dessus du point, où l'acide nitrique se décompose. La partie entraînée par l'oxygène échappe seule à la destruction.

### HYDRATES D'ACIDE AZOTIQUE.

On admet l'existence de deux hydrates définis d'acide azotique,

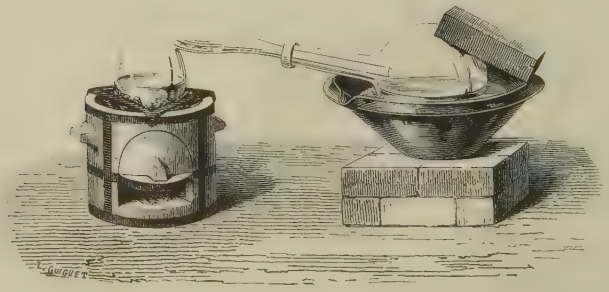
le monohydrate, $AzO^5, HO$

connu sous le nom d'acide fumant,

et le quadrihydrate, $AzO^5, 4HO$.

209. **Acide monohydraté.** — On le prépare, dans les laboratoires, par l'action de l'acide sulfurique concentré sur l'azotate de potasse.

Il faut employer des poids égaux de ces deux corps; on agit d'ordinaire sur 300 à 500 grammes de chacun d'eux. L'azotate pulvérisé est placé dans une cornue en verre, où l'on introduit ensuite l'acide sulfurique, au moyen d'un tube à entonnoir, pour qu'il n'en coule pas sur les parois. On engage le col de la cornue dans un ballon de dimensions telles, que ce col pénètre jusqu'au centre environ, et l'on chauffe (*fig.* 89).



(Fig. 89.)

Des vapeurs rutilantes apparaissent d'abord : elles sont dues à ce que la petite quantité d'acide azotique produite,

est décomposée par le grand excès d'acide sulfurique, libre à ce moment; ce dernier s'empare de l'eau de l'acide azotique, et alors l'acide azotique est décomposé en oxygène et en acide hypoazotique. Bientôt la masse devient liquide et l'acide azotique distille incolore. Sur la fin de l'opération, les vapeurs orangées reparaissent, parce que l'on chauffe fortement pour terminer la décomposition et qu'une partie de l'acide azotique, mis en liberté, est réduite en eau, en oxygène et en acide hypoazotique, sous l'influence de cette température élevée.

La réaction s'exprime par l'égalité,

$$KO,AzO^5 + 2(SO^3HO) = KOHO, 2SO^3 + AzO^5,HO.$$

Elle est déterminée par la volatilité de l'acide azotique, qui est bien plus grande que celle de l'acide sulfurique : le premier bout à 85° et le dernier à 325°.

Si l'on n'employait qu'un équivalent d'acide sulfurique, la moitié de l'azotate serait seulement décomposée et l'on obtiendrait encore du bisulfate, à moins qu'on ne chauffât très-fortement. Dans ce dernier cas, le bisulfate réagirait sur la deuxième moitié de l'azotate et fournirait du sulfate neutre; mais la température élevée à laquelle cette réaction aurait lieu, décomposerait l'acide azotique et le changerait en acide hypoazotique et en oxygène, de sorte que l'on n'obtiendrait encore que la moitié de l'acide azotique.

**Propriétés.** — Cet hydrate parfaitement pur est incolore, mais il jaunit dès qu'il a le contact de la lumière. Il fume à l'air, parce qu'étant volatil il y émet des vapeurs et que ces vapeurs s'unissent à l'eau contenue dans l'air, pour former un hydrate qui, ayant une tension de vapeur très-faible, se précipite sous forme de brouillard. Sa densité est 1,52. Il se solidifie vers — 50° et il bout à 86°; il renferme 14 p. 100 d'eau.

La chaleur le change si facilement en oxygène, en acide hypoazotique et en eau, que cette décomposition a lieu quand on le distille. Si l'on répète plusieurs fois la distillation, on remarque que le point d'ébullition s'élève à chaque opération, jusqu'à ce qu'il atteigne la température de 123°. A

partir de ce moment, le point d'ébullition reste invariable, même après plusieurs nouvelles distillations, et un thermomètre, plongé dans le vase distillatoire, reste fixe à 123° pendant toute l'opération.

210. **Acide quadrihydraté.** — L'analyse montre qu'à ce moment, la liqueur acide renferme 1 équivalent d'acide azotique et 4 équivalents d'eau, et comme il n'y a que les corps purs qui bouillent à une température constante et dont le point d'ébullition reste invariable pendant la durée du changement d'état, on en conclut qu'il y a un deuxième hydrate d'acide azotique qui a pour formule $AzO^5, 4HO$. On l'obtient également, en distillant de l'acide azotique très-étendu d'eau; l'eau passe en premier lieu, car le thermomètre indique la température de 100°; la colonne monte bientôt peu à peu, et la température ne devient stationnaire qu'au moment où elle atteint 123°.

Ce second hydrate n'est décomposé ni par la distillation, ni par la lumière. Il bout à 123°; sa densité est 1,42. Il contient 40 p. 100 d'eau.

211. **Action de l'hydrogène et des métalloïdes sur l'acide azotique.** — L'hydrogène détruit l'acide azotique au rouge, en donnant de l'azote et de l'oxygène; mais lorsque l'hydrogène est à l'état naissant, ou mieux, lorsqu'il rencontre les vapeurs d'acide nitrique en présence de la mousse de platine faiblement chauffée, il s'unit à la fois à l'oxygène et à l'azote et il en résulte de l'eau et de l'ammoniaque (*fig.* 90).

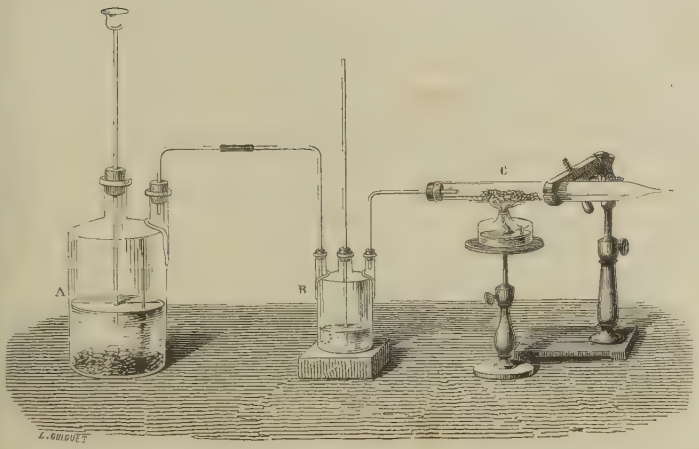
$$AzO^5 + 8H = AzH^3 + 5HO.$$

A, flacon producteur d'hydrogène,

B, flacon contenant un peu d'acide nitrique fumant,

C, tube, qu'on chauffe légèrement, contenant de la mousse de platine.

L'hydrogène, en passant dans le vase où est l'acide nitrique, en entraîne des vapeurs dans le tube C. Quand le courant a passé quelque temps, il s'échappe de ce tube un jet de vapeur d'eau fortement ammoniacale qui bleuit avec énergie le papier rouge de tournesol.




(Fig. 90.)

L'acide azotique, étant un corps peu stable, est décomposé par la plupart des corps qui sont avides d'oxygène. Ainsi, les métalloïdes tels que le soufre, le phosphore, le charbon, se changent en acides sulfureux, phosphoreux, carbonique, et l'action est d'autant plus énergique que l'acide est plus voisin de son maximum de concentration, c'est-à-dire qu'il se rapproche plus de l'acide monohydraté.

212. **Action des métaux.** — Les métaux sont attaqués par l'acide azotique, à l'exception de l'or, du platine et des métaux voisins. Trois circonstances influent sur le phénomène : 1° la concentration de l'acide, 2° l'oxydabilité du métal, 3° la présence de l'acide hypoazotique.

1° Les métaux sont souvent attaqués moins énergiquement par l'acide azotique monohydraté, que par l'acide plus étendu. Ce fait s'explique, dans un certain nombre de cas, parce que les azotates sont insolubles dans l'acide nitrique concentré; mais il en est d'autres où l'explication reste encore à trouver.

Ainsi, l'étain, qui ne fournit pas de nitrate mais de l'acide stannique sous l'influence de l'acide nitrique, est inattaqué par l'acide fumant et s'oxyde avec violence, quand on ajoute à cet acide la moitié de son volume ou son volume d'eau.

Les phénomènes que présente le fer, dans son contact avec l'acide nitrique, sont plus singuliers encore. Si l'acide est étendu, la réaction est violente; s'il est concentré, elle est nulle; quand on essaye d'attaquer par l'acide étendu le fer qui a été mouillé par l'acide fumant, l'action si énergique, produite par cet acide, devient nulle comme celle de l'acide fumant; on dit alors que ce fer est devenu *passif*. On lui enlève cette passivité en le touchant dans l'acide étendu avec un métal moins oxydable que le fer, tel que le cuivre ou le platine, ou même avec du fer qui n'a pas été rendu passif. On admet qu'il se produit alors une pile dans laquelle le fer est l'élément électro-positif, ce qui détermine son oxydation.

2° Les produits de la décomposition varient avec l'oxydation plus ou moins facile du métal.

L'argent ne réagit sur l'acide azotique moyennement concentré, que si l'on chauffe légèrement : on obtient du bioxyde d'azote pur :

$$3\,Ag + 4\,(Az\,O^5, H\,O) = 3\,(Ag\,O, Az\,O^5) + Az\,O^2 + 4\,H\,O$$

Le mercure se comporte de la même façon, mais l'action a lieu à froid. Le cuivre attaque l'acide nitrique avec une grande énergie; s'il est étendu d'une quantité d'eau suffisante pour que l'action soit très-lente, le bioxyde d'azote est également pur. L'étain, le zinc, dégagent un mélange de bioxyde et de protoxyde d'azote et même d'ammoniaque. La formation de ce dernier composé s'explique par la décomposition de l'eau dont l'hydrogène réagit à l'état naissant sur l'azote et sur l'acide azotique (211).

3° La présence de l'acide hypoazotique et de l'acide azoteux dans l'acide nitrique, lui donne une activité plus grande. Il acquiert, dès qu'il en renferme des traces, la propriété de précipiter l'iode des iodures, le soufre des sulfures, et de colorer en brun les sels de protoxyde de fer.

213. **Action des matières organiques.** — Les matières organiques sont, d'ordinaire, vivement attaquées par l'acide azotique. Il en résulte deux sortes de phénomènes : ou bien il y a oxydation; ou bien il se produit une substitution, équivalent à équi-

valent, de la molécule composée ($AzO^4$) à la molécule simple H.

Le premier mode d'action est utilisé pour la préparation de l'acide oxalique au moyen du sucre ou de l'amidon.

Le second mode d'action est mis à profit aujourd'hui, sur une grande échelle, pour la préparation de la nitrobenzine au moyen de la benzine. Ce dernier corps, qui a pour formule $C^{12}H^6$ se change, par un simple contact avec l'acide nitrique fumant, en nitrobenzine $C^{12}H^5(AzO^4)$

$$C^{12}H^6 + AzO^5, HO = C^{12}H^5(AzO^4) + 2HO.$$

Cette substance sert, sous le nom d'essence de mirbane, à remplacer l'essence d'amandes amères dont elle a l'odeur, et surtout à fabriquer des matières colorantes rouges, violettes et bleues, dont la découverte a fait une révolution dans l'industrie des couleurs. Le coton poudre dérive du coton par une substitution analogue. On fabrique cette substance explosive en plongeant, pendant quelques instants, du coton cardé dans de l'acide fumant ou mieux dans un mélange d'acide nitrique et d'acide sulfurique, qui déshydrate lui-même l'acide nitrique. On le lave ensuite à plusieurs reprises et on le dessèche à l'air.

L'action de l'acide nitrique fumant sur les matières organiques est quelquefois tellement vive, qu'elles prennent feu. C'est ce qui arrive, par exemple, quand on verse cet acide dans l'essence de térébenthine.

214. **Moyens de reconnaître l'acide azotique.** — Cette recherche présente une certaine difficulté, parce que l'acide azotique ne forme avec les bases aucun sel insoluble :

1° L'acide nitrique dégage des vapeurs orangées d'acide hypoazotique, quand on le chauffe avec du cuivre dans un tube.

2° Il jaunit la solution d'indigo dans l'acide sulfurique.

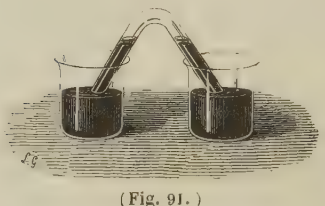
3° Il colore en jaune la soie, les tuyaux de plume, etc.

4° Mêlé à l'acide chlorhydrique, il fournit l'eau régale qui dissout l'or.

5° Si l'on délaie du sulfate de fer, finement pulvérisé, dans de l'acide sulfurique pur et qu'on y ajoute une goutte d'acide nitrique, il se produit une coloration rose ou brune : cette réaction est d'une sensibilité extrême; on ne doit faire intervenir

que de très-petites quantités d'acide nitrique et éviter que la liqueur s'échauffe, car cette coloration est très-fugace.

*215. **Composition de l'acide azotique.** — Cavendish montra en 1784, que l'acide azotique est formé d'oxygène et d'azote, au moyen de l'expérience suivante (*fig.* 91).



(Fig. 91.)

Il fit passer un très-grand nombre d'étincelles électriques dans un mélange de 7 volumes d'oxygène et de 3 volumes d'azote. Ces gaz étaient, dans un tube ayant la forme d'un V renversé, au contact d'une solution alcaline (potasse, soude, chaux), reposant sur du mercure placé dans deux vases mis en communication par ce tube. Il reconnut que les gaz disparaissaient presque en totalité.

Gay-Lussac détermina, en 1816, le rapport entre l'oxygène et l'azote contenus dans ce composé, par la quantité d'oxygène que le bioxyde d'azote absorbe, pour se changer en acide azotique.

On y arrive plus exactement par les poids, au moyen de l'oxyde de plomb et surtout de l'oxyde d'argent.

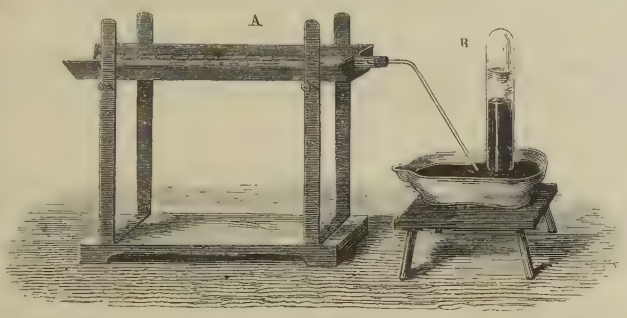
**Oxyde de plomb.** — a. *Détermination de la quantité d'acide azotique anhydre renfermée dans un poids connu d'azotate de plomb.*

On traite un poids déterminé de protoxyde de plomb par un excès d'acide azotique. On obtient un mélange d'azotate de protoxyde de plomb et d'acide azotique, qu'on chauffe à une température peu supérieure à 100°, pour éviter la décomposition de l'azotate.

Quand toute l'eau et tout l'acide nitrique en excès ont été chassés, on prend le poids de l'azotate obtenu. L'excès de son poids sur celui de l'oxyde de plomb représente la quantité d'acide azotique anhydre qu'il contient.

b. *Détermination des quantités relatives d'azote et d'oxygène dans l'acide azotique.* — On décompose un poids connu d'azotate de plomb parfaitement sec, 1 gramme par exemple, par

du cuivre chauffé au rouge. L'oxygène est retenu par le cuivre et l'azote se dégage (*fig.* 92).




(Fig. 92.)

A cet effet, on prend un tube en verre vert A, peu fusible, de 75 cent. de longueur environ, au fond duquel on introduit une colonne de 20 cent. de bicarbonate de soude. On la recouvre d'une couche de cuivre, ayant 5 à 6 cent., on introduit la matière et on achève de remplir le tube avec du cuivre. Ce cuivre est obtenu en grillant à l'air, dans un têt, de la tournure de cuivre du commerce et en réduisant l'oxyde formé par un courant d'hydrogène.

On entoure le tube de clinquant pour que la chaleur ne le déforme pas, et on y adapte un tube abducteur qui amène les gaz sur la cuve à mercure.

On chauffe la moitié du bicarbonate. Il en résulte un dégagement d'acide carbonique qui balaie l'air de l'appareil. Quand le gaz qui se dégage est absorbable en entier par une dissolution de potasse, on recouvre l'ouverture du tube abducteur d'une éprouvette B, contenant du mercure et 12 à 15 centimètres cubes de solution de potasse, et on chauffe le tube à combustion, en ayant soin de n'approcher le feu de la matière que lorsque la colonne de cuivre antérieure est portée au rouge.

Sous l'influence de la chaleur, l'azotate est détruit, l'oxygène se fixe sur le cuivre et l'azote se dégage. Quand il ne se produit plus de gaz, on chauffe la seconde partie du bi-

carbonate de soude, de façon à balayer l'azote qui reste dans le tube, et une fois que tout l'azote s'est réuni dans l'éprouvette, on le transvase dans un tube gradué où on le mesure.

On ramène le volume d'azote obtenu au volume qu'il occuperait à 0°, en appliquant la formule connue,

$$V^{\circ} = V \cdot \frac{1}{1 + 0{,}00367 \cdot t} \cdot \frac{H - f}{0{,}760}$$

et on détermine le poids P de ce volume par la formule,

$$P = V_0 \cdot 0{,}971 \cdot 0{,}00129$$

* 216. **Équivalents de l'acide azotique et de l'azote.**

1° *L'équivalent de l'acide azotique est* 54. — En effet, les chimistes sont d'accord, pour considérer l'oxyde de plomb contenu dans l'azotate sur lequel nous avons opéré, comme le protoxyde.

111,5 est l'équivalent de ce protoxyde, parce que c'est la quantité de cet oxyde qui contient 8 d'oxygène, et par suite 103,5 est l'équivalent du plomb.

Supposons que dans la première détermination (a) on eût agi sur 111,5 d'oxyde de plomb, on aurait obtenu 165,5 d'azotate de plomb; or,

$$165{,}5 - 111{,}5 = 54.$$

On pourrait objecter que cet azotate n'étant pas neutre au tournesol, n'est peut-être pas l'azotate neutre de plomb, chimiquement parlant, mais l'expérience montre que ces 54 d'acide azotique neutralisent exactement

| | | | |
|---|---|---|---|
| 47 | K O | contenant 8 | d'oxygène |
| 31 | Na O | » 8 | » |

2° *Équivalent de l'azote.* — Cet équivalent est (entre autres raisons) 14, parce que c'est ce poids d'azote qui existe dans 54 d'acide azotique.

On prouve qu'il y a 14 d'azote dans 54 d'acide azotique, en

rapportant les nombres de la deuxième détermination (b) à 165,5 d'azotate de plomb ; on obtient

14 Azote
40 Oxygène

3° *Formule de l'acide azotique et des azotates neutres.* — Il est clair que la formule de l'acide azotique est $AzO^5$,

$$\begin{aligned} \text{car } 14 &= Az \\ 40 &= O^5 \\ \hline 54 &= AzO^5 \end{aligned}$$

Il est non moins évident que la formule des azotates neutres est MO, $AzO^5$, ou que dans ces sels, le rapport de l'oxygène de l'acide à l'oxygène de la base est de 5 : 1,
puisque 54 d'acide azotique contenant $5 \times 8$ O et 14 Az

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| saturent | 47 KO | renfermant | 39 K | + 8 O |
| | 31 NaO | » | 23 Na | + 8 O |
| | 112 PbO | » | 104 Pb | + 8 O |

Nous avons tenu à donner en détail ce procédé d'analyse, parce qu'il montre comment on peut arriver à déterminer les équivalents ; mais nous devons ajouter qu'il est difficile à réaliser d'une façon exacte, parce que l'azotate de plomb est un sel qui perd difficilement l'eau emprisonnée entre ses particules, et que d'autre part, ce sel se décompose avec facilité, de telle sorte qu'on arrive difficilement à le déshydrater tout à fait, sans commencer à le détruire.

217. **Procédé par l'oxyde d'argent.** — Ce procédé, dû à M. de Marignac, ne présente pas la cause d'erreur précédente.

L'expérience montre que 8 d'oxygène exigent 108 d'argent pour former l'oxyde, considéré par les chimistes comme le protoxyde ; donc 108 est l'équivalent de l'argent et 116 est l'équivalent de son protoxyde.

On dissout un poids connu d'argent (soit 108 pour faciliter la démonstration), dans un excès d'acide azotique. On évapore à siccité et on pèse l'azotate d'argent après l'avoir fondu.

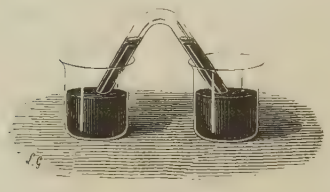
Son poids est 170 ;

$$170 - 116 = 54.$$

Donc 170 d'azotate contiennent 54 d'acide azotique.

que de très-petites quantités d'acide nitrique et éviter que la liqueur s'échauffe, car cette coloration est très-fugace.

*215. **Composition de l'acide azotique.** — Cavendish montra en 1784, que l'acide azotique est formé d'oxygène et d'azote, au moyen de l'expérience suivante (*fig.* 91).



(Fig. 91.)

Il fit passer un très-grand nombre d'étincelles électriques dans un mélange de 7 volumes d'oxygène et de 3 volumes d'azote. Ces gaz étaient, dans un tube ayant la forme d'un V renversé, au contact d'une solution alcaline (potasse, soude, chaux), reposant sur du mercure placé dans deux vases mis en communication par ce tube. Il reconnut que les gaz disparaissaient presque en totalité.

Gay-Lussac détermina, en 1816, le rapport entre l'oxygène et l'azote contenus dans ce composé, par la quantité d'oxygène que le bioxyde d'azote absorbe, pour se changer en acide azotique.

On y arrive plus exactement par les poids, au moyen de l'oxyde de plomb et surtout de l'oxyde d'argent.

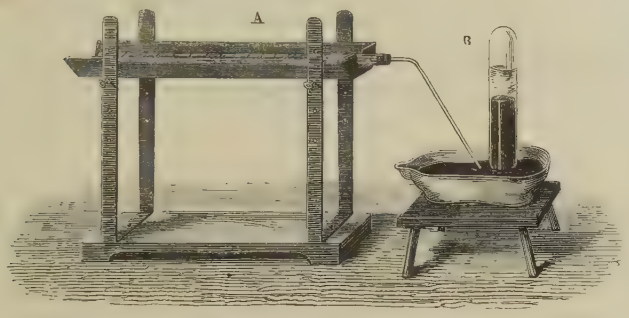
**Oxyde de plomb.** — a. *Détermination de la quantité d'acide azotique anhydre renfermée dans un poids connu d'azotate de plomb.*

On traite un poids déterminé de protoxyde de plomb par un excès d'acide azotique. On obtient un mélange d'azotate de protoxyde de plomb et d'acide azotique, qu'on chauffe à une température peu supérieure à 100°, pour éviter la décomposition de l'azotate.

Quand toute l'eau et tout l'acide nitrique en excès ont été chassés, on prend le poids de l'azotate obtenu. L'excès de son poids sur celui de l'oxyde de plomb représente la quantité d'acide azotique anhydre qu'il contient.

b. *Détermination des quantités relatives d'azote et d'oxygène dans l'acide azotique.* — On décompose un poids connu d'azotate de plomb parfaitement sec, 1 gramme par exemple, par

du cuivre chauffé au rouge. L'oxygène est retenu par le cuivre et l'azote se dégage (*fig.* 92).




(Fig. 92.)

A cet effet, on prend un tube en verre vert A, peu fusible, de 75 cent. de longueur environ, au fond duquel on introduit une colonne de 20 cent. de bicarbonate de soude. On la recouvre d'une couche de cuivre, ayant 5 à 6 cent., on introduit la matière et on achève de remplir le tube avec du cuivre. Ce cuivre est obtenu en grillant à l'air, dans un têt, de la tournure de cuivre du commerce et en réduisant l'oxyde formé par un courant d'hydrogène.

On entoure le tube de clinquant pour que la chaleur ne le déforme pas, et on y adapte un tube abducteur qui amène les gaz sur la cuve à mercure.

On chauffe la moitié du bicarbonate. Il en résulte un dégagement d'acide carbonique qui balaie l'air de l'appareil. Quand le gaz qui se dégage est absorbable en entier par une dissolution de potasse, on recouvre l'ouverture du tube abducteur d'une éprouvette B, contenant du mercure et 12 à 15 centimètres cubes de solution de potasse, et on chauffe le tube à combustion, en ayant soin de n'approcher le feu de la matière que lorsque la colonne de cuivre antérieure est portée au rouge.

Sous l'influence de la chaleur, l'azotate est détruit, l'oxygène se fixe sur le cuivre et l'azote se dégage. Quand il ne se produit plus de gaz, on chauffe la seconde partie du bi-

carbonate de soude, de façon à balayer l'azote qui reste dans le tube, et une fois que tout l'azote s'est réuni dans l'éprouvette, on le transvase dans un tube gradué où on le mesure.

On ramène le volume d'azote obtenu au volume qu'il occuperait à 0°, en appliquant la formule connue,

$$V^o = V \cdot \frac{1}{1 + 0{,}00367.t} \cdot \frac{H - f}{0{,}760}$$

et on détermine le poids P de ce volume par la formule,

$$P = V_0 \cdot 0{,}971 \cdot 0{,}00129$$

* 216. **Équivalents de l'acide azotique et de l'azote.**

1° *L'équivalent de l'acide azotique est* 54. — En effet, les chimistes sont d'accord, pour considérer l'oxyde de plomb contenu dans l'azotate sur lequel nous avons opéré, comme le protoxyde.

111,5 est l'équivalent de ce protoxyde, parce que c'est la quantité de cet oxyde qui contient 8 d'oxygène, et par suite 103,5 est l'équivalent du plomb.

Supposons que dans la première détermination (a) on eût agi sur 111,5 d'oxyde de plomb, on aurait obtenu 165,5 d'azotate de plomb; or,

$$165{,}5 - 111{,}5 = 54.$$

On pourrait objecter que cet azotate n'étant pas neutre au tournesol, n'est peut-être pas l'azotate neutre de plomb, chimiquement parlant, mais l'expérience montre que ces 54 d'acide azotique neutralisent exactement

| | | | |
|---|---|---|---|
| 47 | K O | contenant 8 | d'oxygène |
| 31 | Na O | » 8 | » |

2° *Équivalent de l'azote.* — Cet équivalent est (entre autres raisons) 14, parce que c'est ce poids d'azote qui existe dans 54 d'acide azotique.

On prouve qu'il y a 14 d'azote dans 54 d'acide azotique, en

rapportant les nombres de la deuxième détermination (b) à 165,5 d'azotate de plomb ; on obtient

14 Azote
40 Oxygène

3° *Formule de l'acide azotique et des azotates neutres.* — Il est clair que la formule de l'acide azotique est $AzO^5$,

car $14 = Az$
$40 = O^5$
$54 = AzO^5$

Il est non moins évident que la formule des azotates neutres est MO, $AzO^5$, ou que dans ces sels, le rapport de l'oxygène de l'acide à l'oxygène de la base est de 5 : 1,
puisque 54 d'acide azotique contenant $5 \times 8$ O et 14 Az

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| saturent | 47 KO | renfermant | 39 | K | + 8 O |
| | 31 NaO | » | 23 | Na | + 8 O |
| | 112 PbO | » | 104 | Pb | + 8 O |

Nous avons tenu à donner en détail ce procédé d'analyse, parce qu'il montre comment on peut arriver à déterminer les équivalents; mais nous devons ajouter qu'il est difficile à réaliser d'une façon exacte, parce que l'azotate de plomb est un sel qui perd difficilement l'eau emprisonnée entre ses particules, et que d'autre part, ce sel se décompose avec facilité, de telle sorte qu'on arrive difficilement à le déshydrater tout à fait, sans commencer à le détruire.

217. **Procédé par l'oxyde d'argent.** — Ce procédé, dû à M. de Marignac, ne présente pas la cause d'erreur précédente.

L'expérience montre que 8 d'oxygène exigent 108 d'argent pour former l'oxyde, considéré par les chimistes comme le protoxyde; donc 108 est l'équivalent de l'argent et 116 est l'équivalent de son protoxyde.

On dissout un poids connu d'argent (soit 108 pour faciliter la démonstration), dans un excès d'acide azotique. On évapore à siccité et on pèse l'azotate d'argent après l'avoir fondu.

Son poids est 170;

$$170 - 116 = 54.$$

Donc 170 d'azotate contiennent 54 d'acide azotique.

Cet azotate étant *neutre aux réactifs colorés* (84), le rapport entre l'oxygène de l'acide et l'oxygène de la base est de 5 : 1, et il y a, dans les 54 d'acide azotique, 40 d'oxygène et 14 d'azote.

Par suite, 54 de cet acide et 14 d'azote sont les équivalents de ces corps.

218. **Composition de l'acide azotique en volume. Équivalent de l'azote en volume.** — Puisque l'équivalent de l'oxygène représente un volume de ce gaz et que l'acide azotique en contient cinq équivalents, l'équivalent de l'acide azotique contient 5 volumes d'oxygène.

On aura le volume d'azote, uni à ces 5 volumes, par l'application de la formule (106).

$$\frac{40}{14} \times \frac{0{,}971}{1{,}105} = \frac{5}{x}.$$

$$\text{d'où } x = \frac{5 \cdot 14 \cdot 1{,}106}{40 \cdot 0.971} = 2.$$

Donc les 5 volumes d'oxygène sont unis à 2 volumes d'azote dans l'acide azotique : comme l'acide azotique contient un équivalent d'azote, cet équivalent représente 2 volumes.

L'instabilité de l'acide azotique ne permet pas de déterminer le volume occupé par l'équivalent de cet acide.

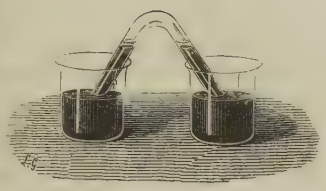
219. **Détermination de la quantité d'eau.** — On pèse un certain poids d'acide dans un ballon taré : soit 10 gr. On y ajoute un grand excès d'oxyde de plomb pur et sec : 100 gr. par exemple, et l'on chauffe très-doucement jusqu'à ce que la matière soit sèche. L'augmentation de poids du ballon indique le poids de l'azotate de plomb et de l'oxyde de plomb en excès.

On en retranche le poids 100 d'oxyde employé, et l'on obtient un nombre qui indique la proportion exacte d'acide anhydre, contenue dans les 10 gr. d'acide étendu.

Il faut avoir soin de ne pas trop chauffer le ballon, parce que l'azotate de plomb se décompose par la chaleur.

220. **Nitrification.** — La combinaison de l'oxygène et de l'azote s'opère très-difficilement.

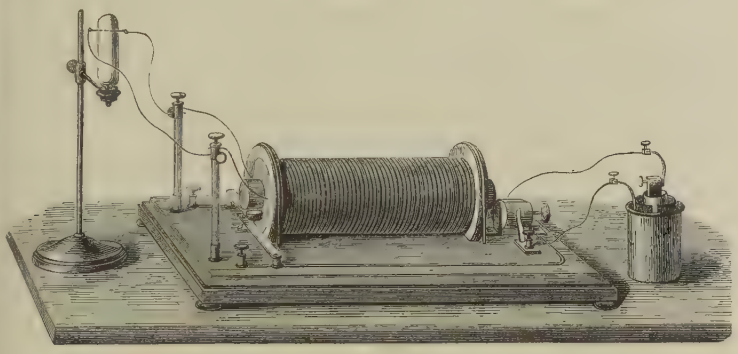
1° L'expérience de Cavendish (215) montre que cette union



( Fig. 93. )

a lieu en présence des bases (*fig.* 93). L'action est beaucoup plus rapide, si l'on ajoute au mélange des deux gaz, le double de leur volume du mélange détonant d'oxygène et d'hydrogène.

Ces deux gaz se combinent également, lorsqu'ils sont parfaitement purs et secs ; si l'on fait passer une série d'étincelles d'induction dans un tube scellé à la lampe, contenant de l'oxygène et de l'azote, ou simplement de l'air, le mélange gazeux jaunit, parce qu'il se forme de l'acide hypoazotique. (MM. Becquerel et Fremy.) (*fig.* 94).



( Fig. 94. )

L'acide hypoazotique, au contact de l'eau, fournit de l'acide azotique. Ce dernier se forme quand on fait rougir par le moyen d'un courant électrique un fil de platine, dans l'air ou dans un mélange d'oxygène et d'azote humides. Si les gaz sont secs on obtient de l'acide hypoazotique (Davy).

Cavendish reconnut aussi que la combustion de l'hydrogène par l'oxygène contenant de l'azote, fournit de l'acide azotique. Lavoisier et Laplace vérifièrent ce fait, et Berzélius constata que si l'on brûle, par l'oxygène, un mélange de 14 volumes d'hydrogène et d'un volume d'azote, tout le mélange se change en acide azotique.

2° Quand on fait tomber de l'eau dans un creuset en platine chauffé de façon que cette eau se vaporise aussitôt sans prendre l'état sphéroïdal, la vapeur contient de l'azotite d'ammoniaque.

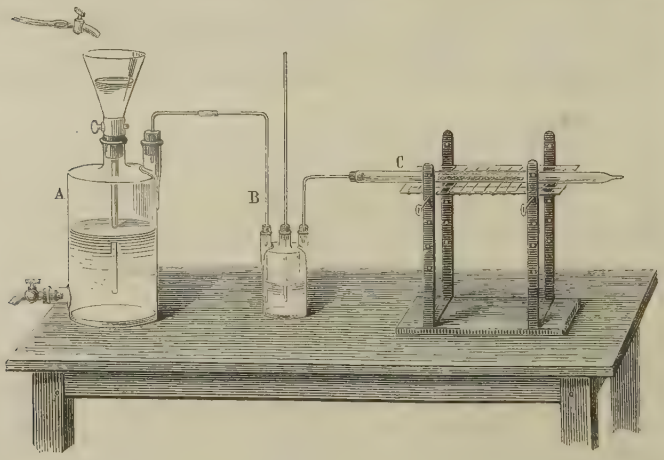
On peut obtenir de grandes quantités de cette eau, en chauffant la cucurbite d'un alambic en cuivre et en y faisant arriver, par un tube plongeant au fond, de petites quantités d'eau pure qu'on renouvelle au fur et à mesure de la vaporisation (Schœnbein).

3° La combustion, dans l'air, des charbons, de l'alcool, de la cire, des corps gras, du gaz de l'éclairage, etc. fournit de petites quantités d'acide nitrique et surtout de nitrite d'ammoniaque (Bence-Jones. Schœnbein).

M. Cloëz admet d'une façon générale qu'il se forme de l'acide nitrique dans l'air, toutes les fois qu'il s'y passe une oxydation en présence de l'eau et des bases.

4° L'acide nitrique et les composés oxygénés de l'azote se produisent également au moyen de l'ammoniaque.

L'ammoniaque $AzH^3$ est changée par l'oxygène en acide azotique ou en acide hypoazotique sous l'influence des corps poreux (247) (*fig.* 95), tels que la mousse de platine (M. Kuhl-




(Fig. 95.)

mann), le cuivre métallique divisé, le protoxyde et le bioxyde de cuivre, le carbonate de ce métal (M. Schœnbein).

L'ammoniaque est transformée en acide azotique et en eau sous l'influence de l'ozone (132).

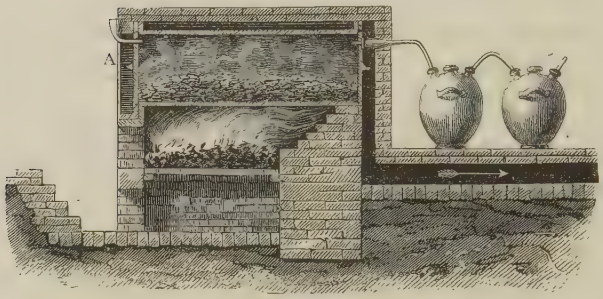
**État naturel.** — On a constaté, depuis fort longtemps, la présence de l'acide nitrique et du nitrate d'ammoniaque dans les pluies d'orage.

Plus récemment, M. Cloëz a montré qu'il y a, d'ordinaire, dans l'air, de l'acide azotique ou des composés oxygénés inférieurs. La quantité de ces produits varie suivant les époques, elle est toujours fort petite et on ne parvient à l'y déceler qu'en faisant passer une vingtaine de mètres cubes d'air dans une solution de carbonate de potasse. Ce sel se change en nitrate.

Il existe un grand nombre de nitrates à la surface de la terre. Les nitrates de chaux, de soude et de potasse (salpêtre) se produisent sans cesse autour de nous dans les lieux humides, surtout lorsqu'il s'y rencontre de l'ammoniaque. La partie inférieure des murailles des maisons, les parois des caves, se recouvrent d'efflorescences de nitrates, et l'on exprime ce fait, d'une façon très-juste, par l'expression de *murs salpétrés*.

Le nitrate de potasse se rencontre dans quelques localités de l'Espagne, du midi de la France, et il est abondant dans certaines parties de l'Inde et de l'Amérique du Sud. Enfin, il existe au Pérou et au Chili des bancs considérables de nitrate de soude.

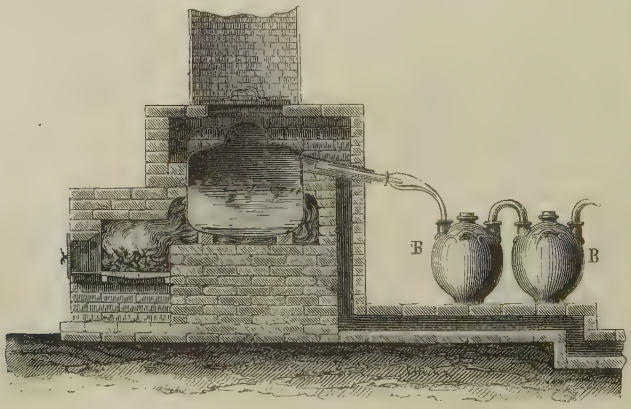
221. **Fabrication de l'acide azotique.** — On s'est servi du nitrate de potasse jusqu'à ces dernières années. On emploie exclusivement aujourd'hui le nitrate de soude, dont le prix est moins élevé. A prix égal, on le préférerait encore, parce que 85 kilogr. de ce sel fournissent 54 kilogr. d'acide nitrique et qu'il faudrait 101 kilogr. d'azotate de potasse pour en donner le même poids avec une même quantité d'acide sulfurique, qui est de 98 kilogr. On se sert même de l'azotate de soude pour préparer l'azotate de potasse qui est nécessaire à la fabrication de la poudre, en le traitant par le chlorure de potassium.




(Fig. 96.)

L'appareil le plus employé se compose de cylindres en fonte ayant environ 5 centimètres d'épaisseur, 1 mètre 60 de longueur et 60 centimètres de diamètre. Chacun de ces cylindres est disposé horizontalement sur un foyer particulier. Le fond postérieur A est mobile et percé, à la partie supérieure, d'une ouverture dans laquelle on place un entonnoir recourbé, qui sert à l'introduction de l'acide. On lute le fond avec de l'argile et de la fiente de cheval, lorsqu'on a chargé l'azotate de soude, et l'on verse l'acide (*fig.* 96).

Les cylindres sont d'ordinaire disposés six par six; ils contiennent 80 à 90 kilogr. d'azotate de soude.




(Fig. 97.)

On remplace quelquefois ces cylindres par des cornues en fonte qui peuvent contenir 350 kil. d'azotate de soude. (*fig.* 97.) Une allonge en verre permet de suivre la marche de l'opération. La charge des matières a lieu par le couvercle, qu'on fixe sur la cornue au moyen de lut. Quand l'opération est terminée, on débouche le couvercle et l'on fait des incisions en divers sens dans la masse de sulfate, encore pâteuse ; cette matière refroidie se sépare en blocs qu'on enlève sans difficulté.

Quel que soit le système employé, les vapeurs acides sont recueillies dans une série de bonbonnes B, B, communiquant les unes avec les autres et contenant de l'eau. On a soin que le tube, qui amène l'acide, ne plonge pas dans cette eau, car il en résulterait une pression considérable qui amènerait des fuites dans l'appareil.

L'acide azotique du commerce est loin d'être pur ; il contient d'ordinaire de l'acide chlorhydrique, de l'acide sulfurique et des composés de l'azote moins oxygénés.

222. **Purification de l'acide du commerce.** — Pour purifier cet acide, on le met dans un flacon et l'on y verse, goutte à goutte, du nitrate de baryte qui précipite l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte, et du nitrate d'argent, qui précipite l'acide chlorhydrique à l'état de chlorure d'argent.

$$Ba\,O,\,Az\,O^5 + S\,O^3\,H\,O = Ba\,O,\,S\,O^3 + Az\,O^5\,HO.$$

$$Ag\,O,\,Az\,O^5 + H\,Cl = Ag\,Cl + Az\,O^5\,H\,O.$$

Quand les deux sels insolubles se sont déposés, on décante la liqueur limpide dans une cornue, au moyen d'un tube à entonnoir, et on distille après avoir ajouté au liquide un peu de bichromate de potasse. L'acide chromique $CrO^3$ se change en sesquioxyde de chrôme $Cr^2O^3$, en dégageant de l'oxygène qui change les vapeurs nitreuses en acide nitrique.

**Usages.** — La France consomme annuellement près de 4,500,000 kilog. d'acide azotique qui sont employés, principalement, à la fabrication de l'acide sulfurique, de l'acide oxalique, de l'eau régale, du coton-poudre dont les photographes tirent un grand parti aujourd'hui sous le nom de

collodion, de la nitrobenzine, etc. Les graveurs sur métaux s'en servent sous le nom d'*eau-forte*, les peintres sous le nom d'*eau seconde*. On l'utilise pour la dissolution des métaux, et c'est l'agent d'oxydation par excellence.

## ACIDE HYPOAZOTIQUE

Synonymes : vapeur nitreuse. Hypoazotide.

$$AzO^4 = 46$$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Az | = 30.43 | — 14 | — 175 | — 2 |
| $O^4$ | = 69.57 | — 32 | — 400 | — 4 |
| $AzO^4$ | = 100.00 | 46 | 575 | 4 |

**Propriétés physiques.** — C'est un liquide qui se solidifie à — 9°, dont la couleur se fonce sous l'influence de la chaleur; il est à peine jaunâtre vers — 9°; il brunit vers 0° et il a une teinte brune foncée, quand il approche de son point d'ébullition, qui est à 22°. Cette coloration provient de ce que ce liquide dissout sa propre vapeur en quantités qui croissent avec la température. Sa vapeur, dont la densité est égale à 1,70, est orangée; c'est elle qui communique à l'acide nitrique fumant la nuance jaune qu'il possède toujours.

Il est dangereux à respirer; il jaunit la peau d'une façon très-intense et la corrode; il ne se décompose qu'au rouge.

223. **Propriétés chimiques.** — Ce n'est pas un acide distinct, car il se détruit dès qu'on le met en contact avec les bases ou avec l'eau.

Avec les bases, la potasse, par exemple, il se change en azotate et en azotite :

$$2\ (AzO^4) + 2\,KO = KO, AzO^5 + KO, AzO^3$$

Avec l'eau, les produits varient suivant la quantité de ce liquide. Si l'on emploie une très-petite quantité d'eau très-froide, et qu'on opère lentement le mélange, on obtient deux couches liquides superposées. Celle du fond est bleue; on admet que c'est de l'acide azoteux. La couche supérieure est verdâtre; elle est constituée par de l'acide azotique, tenant en dissolution un peu de bioxyde d'azote; la réaction est donc semblable à

la précédente. Si l'on augmente la proportion d'eau, l'acide azoteux se détruit, car la couche bleue disparaît. Il se dégage, dans ce cas, du bioxyde d'azote et il ne reste dans la liqueur que de l'acide azotique hydraté,

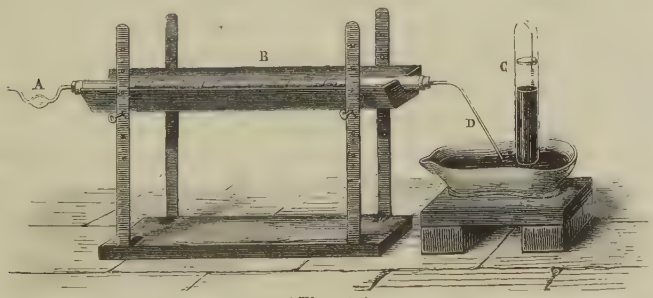
$$3\,AzO^3 = AzO^5 + 2\,AzO^2$$

de telle sorte, qu'un excès d'eau transforme l'acide hypoazotique en bioxyde d'azote et en acide azotique,

$$3\,AzO^4 + n\,Aq = 2\,(AzO^5)\,n\,Aq + AzO^2$$

Il se décompose, lorsqu'on le chauffe, en azote et en oxygène, et si cette décomposition a lieu en présence d'un métal oxydable, comme le cuivre, l'oxygène se fixe sur le métal et l'azote se dégage à l'état de liberté.

* 224. **Analyse.** On utilise cette réaction pour l'analyser : on se sert de l'appareil suivant (*fig.* 98).




(Fig. 98.)

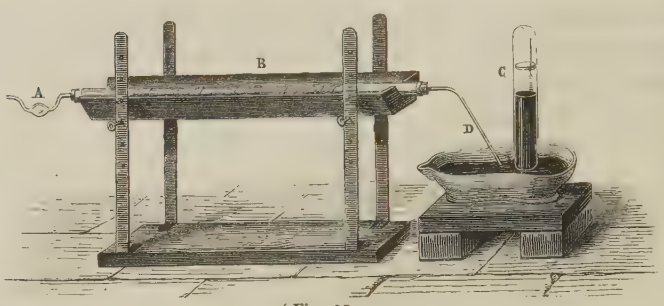
A, tube en verre pesé vide, puis pesé de nouveau après y avoir introduit 5 ou 6 décigrammes d'acide hypoazotique et l'avoir fermé à la lampe ; ses deux pointes sont très-effilées, l'une d'elles s'emmanche dans le tube B au moyen d'un caoutchouc.

B, tube en verre vert, entouré d'un clinquant et rempli de cuivre métallique pur.

D, tube à gaz.

C, éprouvette placée sur le mercure et contenant 10 à 15 centimètres cubes de potasse.

Au commencement de l'expérience, le tube A est remplacé par un appareil dégageant de l'acide carbonique. Quand le gaz




( Fig. 98.

recueilli sur la cuve à mercure est entièrement absorbable par une solution de potasse, on enlève l'appareil à acide carbonique et on lui substitue l'ampoule A. On porte au rouge le tube B dans toute sa longueur et après avoir cassé la pointe intérieure du tube A en pressant sur le caoutchouc, on chauffe lentement l'acide hypoazotique pour le vaporiser. L'oxygène reste uni au cuivre; l'azote se dégage. Quand tout l'acide est détruit, on adapte l'appareil d'acide carbonique à la pointe extérieure du tube A et on balaie l'azote resté dans les tubes.

L'acide carbonique se dissout dans la potasse et l'azote se trouve isolé. On mesure son volume, on lui fait subir les corrections relatives à la température et à la pression (215) et on en déduit son poids (215).

Le poids de l'oxygène est égal à la différence entre le poids de l'acide employé et le poids de l'azote recueilli.

* 225. **Équivalent.** — Si l'on rapporte la composition de cet acide à 14 d'azote, équivalent de ce corps simple, on trouve que ces 14 sont unis à 32 d'oxygène. La formule la plus simple est donc $AzO^4$.

Nous avons admis 54 pour équivalent de l'acide azotique et il ne reste pas d'incertitude sur ce point, parce que 54 de cet acide est la quantité qui sature le poids de potasse ou de tout autre protoxyde renfermant 8 d'oxygène. Quand il s'agit du corps qui nous occupe, la question n'est pas aussi certaine, car on ne peut le combiner aux bases et les formules multiples, ou sous-multiples, sont tout aussi admissibles qu'$AzO^4$.

On choisit en général cette formule, parce qu'elle lie ce corps aux autres composés de l'azote, par des rapports de formules très-simples, mais la formule $Az^2 O^8$ qui rendrait immédiatement compte de la décomposition de ce corps en $Az O^4 + Az O^3$ sous l'influence des bases, serait peut-être plus vraisemblable.

*226. **Vérifications. Équivalent de l'acide hypoazotique en volume.** — La considération des densités vérifie les résultats de l'analyse précédente. En effet, si l'on ajoute

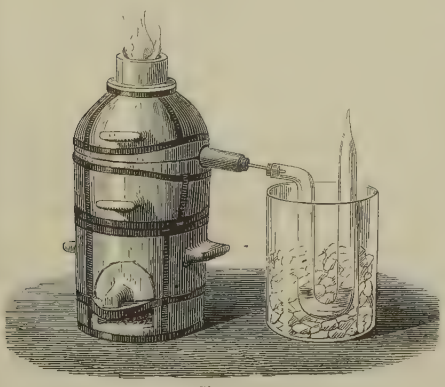
| | |
|---|---|
| la demi-densité de l'azote | = 0,486 |
| à la densité de l'oxygène | = 1,105 |
| on a le nombre | 1,591 |

et la densité théorique de cet acide est 1,70.

Par conséquent, 1° un volume d'acide hypoazotique contient $\frac{1}{2}$ volume d'azote et un volume d'oxygène (2e règle de Gay-Lussac), 2° la formule $Az O^4$ correspond à 4 volumes, puisque $Az = 2^v$ et $O = 1^v$.

La synthèse de l'acide hypoazotique, au moyen du bioxyde d'azote et de l'oxygène, synthèse qui exige 1 volume d'oxygène pour 2 volumes de bioxyde, montre également qu'un volume d'acide hypoazotique est formé de $\frac{1}{2}$ volume d'azote et de 1 volume d'oxygène.

**Préparation de l'acide hypoazotique.** — On prépare l'acide hypoazotique par la calcination de l'azotate de plomb, qu'il faut avoir soin de dessécher parfaitement ; la calcination de ce sel s'opère dans une cornue en grès à laquelle on adapte un tube en U, plongeant dans un vase refroidi avec de la glace et du sel marin (*fig.* 99).



(Fig. 99.)

L'oxyde de plomb reste dans la cornue, l'oxygène s'échappe dans l'air et l'acide hypoazotique se condense dans le tube en U :

$$PbO,AzO^5 = PbO + AzO^4 + O$$

Il est difficile, même avec les précautions indiquées plus haut, de l'obtenir anhydre par ce moyen. On y parvient plus sûrement en faisant arriver dans un vase refroidi 2 volumes de bioxyde d'azote et 1 volume d'oxygène (M. Peligot); mais cette opération, en raison de l'appareil qu'elle exige, est assez difficile à exécuter et on lui préfère la première.

## ACIDE AZOTEUX.

$$AzO^3 = 38$$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Az = | 36.84 | — 14 | — 175 | — 2$^v$ |
| $O^3$ = | 63.16 | — 24 | — 300 | — 3$^v$ |
| $AzO^3$ = | 100.00 | — 38 | — 75 | inconnu. |

**Préparation et propriétés.** — Ce corps est d'une instabilité telle, qu'on n'a pas réussi jusqu'à présent à le recueillir à l'état de pureté.

Nous avons indiqué une circonstance dans laquelle on obtient, avec l'acide hypoazotique, un liquide bleu qui est en grande partie au moins de l'acide azoteux (223). Ce composé se prépare avec une pureté plus grande, en faisant arriver dans un tube refroidi un mélange de 4 volumes de bioxyde d'azote et d'un volume d'oxygène.

Il s'en forme aussi quand on attaque l'amidon et un grand nombre d'autres substances organiques par l'acide azotique.

C'est un liquide de couleur indigo foncé, bouillant au-dessous de — 10° et se décomposant à la distillation.

Les azotites ont une existence moins éphémère que l'acide azoteux. Ainsi, l'on prépare l'azotite de potasse en chauffant l'azotate de potasse jusqu'au point où il dégage des bulles d'oxygène, et en soutenant l'action de cette température, tant que le dégagement continue. On obtient alors un mélange d'azotate

et d'azotite que l'on traite par l'alcool, pour dissoudre l'azotite de potasse.

Cet azotite fournit, avec l'azotate d'argent, de l'azotate de potasse qui reste en dissolution, et de l'azotite d'argent qui se précipite.

*227. **Composition.** — On détermine l'équivalent de l'acide azoteux, en calcinant un poids déterminé d'azotite d'argent qui est un sel anhydre ; 154 parties de ce sel fournissent un résidu de 108 parties d'argent. Comme 108 est l'équivalent de l'argent, ils s'unissent à 8 parties d'oxygène pour former le protoxyde d'argent. Si l'on retranche 116 de 154, il reste 38 qui représentent l'équivalent de l'acide azoteux. Dans les azotites neutres le rapport de l'oxygène de l'acide à l'oxygène de la base étant de 3 : 1 (86), ces 38 d'acide contiennent $3 \times 8$ ou 24 d'oxygène et par suite 14 d'azote ou un équivalent.

En conséquence, $AzO^3 = 38$ représente la formule et l'équivalent de l'acide azoteux, et l'acide azoteux est formé de 2 volumes d'azote et de 3 volumes d'oxygène.

L'instabilité de l'acide azoteux ne permet pas de constater le volume d'acide azoteux formé.

## BIOXYDE D'AZOTE.

$$AzO^2 = 30$$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $Az$ | $= 46.67$ | $— 14$ | $— 175$ | $— 2^v$ |
| $O^2$ | $= 53.33$ | $— 16$ | $— 200$ | $— 2^v$ |
| $AzO^2$ | $= 100.00$ | $30$ | $375$ | $4^v$ |

**Historique.** Ce gaz entrevu par Hales a été découvert par Priestley, étudié par Davy et par Gay-Lussac.

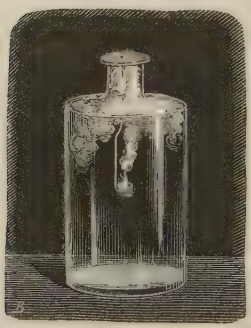
**Propriétés physiques.** — Il est tout à fait incolore. Son odeur et sa saveur ne peuvent être connues, car, avant de réagir sur les organes de l'odorat et du goût, il est changé en acide hypoazotique.

Sa densité est 1,039, ce qui donne 1,343 pour le poids du litre de ce gaz. L'eau dissout à peine le $20^e$ de son volume ; on ne sera donc pas surpris, si nous disons que c'est un gaz permanent.

228. **Propriétés chimiques.** — Sa propriété *caractéristique*, qui constitue presque toute son histoire, est sa grande affinité pour l'oxygène, qui le change immédiatement en acide hypoazotique, reconnaissable à ses vapeurs orangées.

Priestley, qui découvrit cette propriété, en tira de suite parti pour enlever l'oxygène aux mélanges gazeux qu'il étudiait. Avant de la connaître, il absorbait ce gaz au moyen de petits animaux, d'oiseaux, de souris qu'il abandonnait dans le mélange jusqu'à cessation de la vie.

**Action des corps combustibles.** — Puisque le bioxyde d'azote a une tendance considérable à s'emparer de l'oxygène, on ne doit pas s'attendre à ce qu'il abandonne facilement celui qu'il contient. En effet, le soufre s'éteint dans le bioxyde d'azote, et le charbon ne brûle dans ce gaz qu'à la condition d'être fortement incandescent. Quant au phosphore, il s'oxyde dans le bioxyde d'azote si on l'enflamme préalablement, et sa combustion dégage une lumière assez vive (*fig.* 100). L'hydrogène, le sulfure de carbone se détruisent aux dépens de l'oxygène qu'il renferme, lorsqu'on met le feu à un mélange de ces corps.

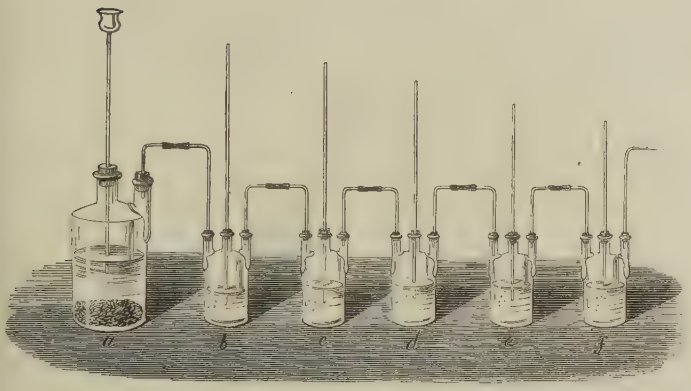


(Fig. 100.)

229. **Action de l'acide azotique.** — Le bioxyde d'azote réagit sur l'acide azotique concentré et en absorbe de grandes quantités. Le produit de la réaction est de l'acide hypoazotique, dont la formation est mise en évidence par la teinte brune que prend la liqueur,

$$AzO^2 + 2\,AzO^5 = 3\,AzO^4.$$

Si l'on emploie de l'acide moins concentré, l'eau intervient, décompose l'acide hypoazotique en proportion plus ou moins grande, suivant la concentration de l'acide, et l'on obtient des couleurs variant entre le brun de l'acide hypoazotique et le bleu de l'acide azoteux. Si l'acide est suffisamment dilué, le bioxyde d'azote n'est plus absorbé et la liqueur reste incolore.




(Fig. 101.)

Pour réaliser cette expérience, on met un flacon producteur de bioxyde d'azotate *a* en communication avec cinq flacons placés bout à bout (*fig.* 101). Cet appareil se nomme un appareil de Woolf ou de Woulf. On place de l'acide monohydraté dans le premier de ces flacons, cet acide devient brun; on met dans le second de l'acide, ayant une densité égale à 1,42, qui se colore en jaune, dans le troisième, de l'acide à 1,35, qui prend une teinte verte, dans le quatrième, de l'acide à 1,25, qui se colore en bleu-clair, et dans le dernier, de l'acide à 1,15, qui reste incolore.

230. **Moyen de reconnaître ce gaz.** — On doit à M. Péligot un moyen commode de reconnaître et d'absorber le bioxyde d'azote. Ce gaz est immédiatement dissous, quand on l'agite avec une solution de sulfate de protoxyde de fer, et celle-ci prend une coloration brune très-foncée. Il se forme, dans ce cas, une véritable combinaison, mais elle est détruite par une faible élévation de température; deux équivalents de sulfate de protoxyde de fer s'unissent à un équivalent de bioxyde d'azote.

231. **Composition.** — L'analyse du bioxyde d'azote peut s'opérer dans l'eudiomètre au moyen de l'hydrogène, mais il est plus simple de l'exécuter, en absorbant l'oxygène par le potassium, ou par le sulfure de baryum.

On fait passer dans une cloche courbe, placée sur le mercure,

un volume connu de bioxyde d'azote, puis un fragment de sulfure de baryum et on chauffe ce dernier (*fig.* 102).

(Fig. 102.)

Le volume du gaz se réduit à moitié, et le résidu est de l'azote; le bioxyde d'azote contient donc la moitié de son volume d'azote. Pour fixer la quantité d'oxygène à laquelle le demi-volume d'azote était uni, il suffit de retrancher du poids d'un volume de bioxyde d'azote, c'est-à-dire de sa densité, le poids d'un demi-volume d'azote ou sa demi-densité :

Un volume de bioxyde d'azote pèse. 1,039
Un demi-volume d'azote pèse. . . . 0,485

La différence. . . . 0,554
représente la demi-densité de l'oxygène.

232. **Équivalent.** — Il résulte de cette analyse qu'un volume de bioxyde d'azote est formé d'un demi-volume d'azote et d'un demi-volume d'oxygène, unis sans condensation (2e règle de Gay-Lussac).

Rapportons la composition de cet oxyde à l'équivalent de l'azote, à 2 volumes d'azote (218) : ces deux volumes y sont unis à 2 volumes d'oxygène, c'est-à-dire à 2 équivalents d'oxygène et forment 4 volumes du composé; donc, dans ce cas,

1° La formule de cet oxyde est $AzO^2$,

2° Cette formule représente 4 volumes,

3° L'équivalent du bioxyde d'azote est 30.

**Vérification.** — On arriverait également à cette conclusion en considérant les densités et l'équivalent de l'azote 14. En effet,

$$\frac{\frac{1}{2}\ D\ d'Az = 0{,}486}{\frac{1}{2}\ D\ d'O = 0{,}554} = \frac{14}{x}$$

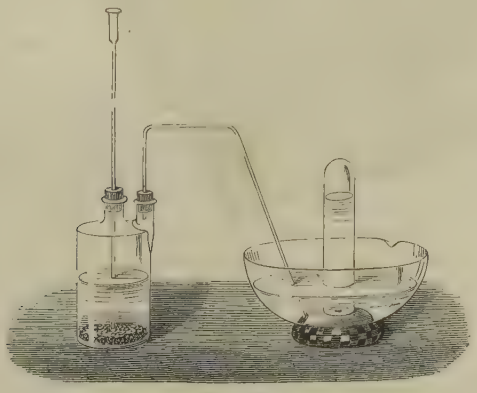
$x = 16$ ou 2 équivalents d'oxygène.

Par suite l'équivalent du bioxyde est $14 + 16 = 30$.

Le bioxyde d'azote étant neutre, nous n'avons pas de moyen de déterminer si 30 est l'équivalent de ce composé plutôt que 60 90, etc., ou, ce qui revient au même, si la formule est $AzO^2$, ou $Az^2O^4$, $Az^3O^6$, etc. On choisit $AzO^2$ parce que c'est la formule la plus simple.

**Préparation.** — On préparerait le bioxyde d'azote, à l'état de pureté parfaite, en attaquant l'argent ou le mercure par l'acide azotique, mais on ne se sert pas de ces métaux, à cause de leur prix élevé. On emploie le cuivre : ce métal donne du bioxyde d'azote privé de protoxyde d'azote, si la réaction s'opère à une basse température.

L'appareil est celui qui sert à la préparation de l'hydrogène. On met $40^{gr}$ à $50^{gr}$ de tournure de cuivre dans le flacon et on le remplit d'eau à moitié ; on place ce vase dans une terrine pleine d'eau qui n'est pas représentée dans la figure, et on verse peu à peu de l'acide azotique par le tube à entonnoir (*fig.* 103).



(Fig. 103.)

Au commencement, l'atmosphère du flacon se colore en jaune et une absorption partielle, qui fait remonter le liquide dans le tube abducteur, se déclare. Ces phénomènes sont dus à la réaction du bioxyde d'azote sur l'oxygène de l'air, réaction qui donne naissance à de l'acide hypoazotique, qui disparît dans l'eau acide :

$$AzO^2 + O^2 = AzO^4.$$

Dès que tout l'oxygène est absorbé le dégagement du bioxyde a lieu :

$$3Cu + 4(AzO^5HO) = 3(CuO, AzO^5) + AzO^2 + 4HO.$$

La liqueur bleuit, par suite de la formation de l'azotate de cuivre qui reste dans le flacon. Si on voulait obtenir ce sel cristallisé, il suffirait d'évaporer la liqueur.

On obtient encore du bioxyde d'azote pur, en chauffant dans un ballon de l'azotate de potasse avec une dissolution de protochlorure de fer dans l'acide chlorhydrique. Ce procédé est très-rarement employé; la réaction s'exprime par l'égalité :

$$KO, AzO^5 + 6FeCl + 4HCl = AzO^2 + KCl + 3(Fe^2Cl^3) + 4HO.$$

## PROTOXYDE D'AZOTE.

Synonymes : gaz nitreux déphlogistiqué. Gaz hilariant. Gaz du Paradis.

$$AzO = 22.$$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Az = | 63.67 | — 14 | — 175 | — 2 |
| O = | 36.33 | — 8 | — 100 | — 1 |
| AzO = | 100,00 | 22 | 275 | 2 |

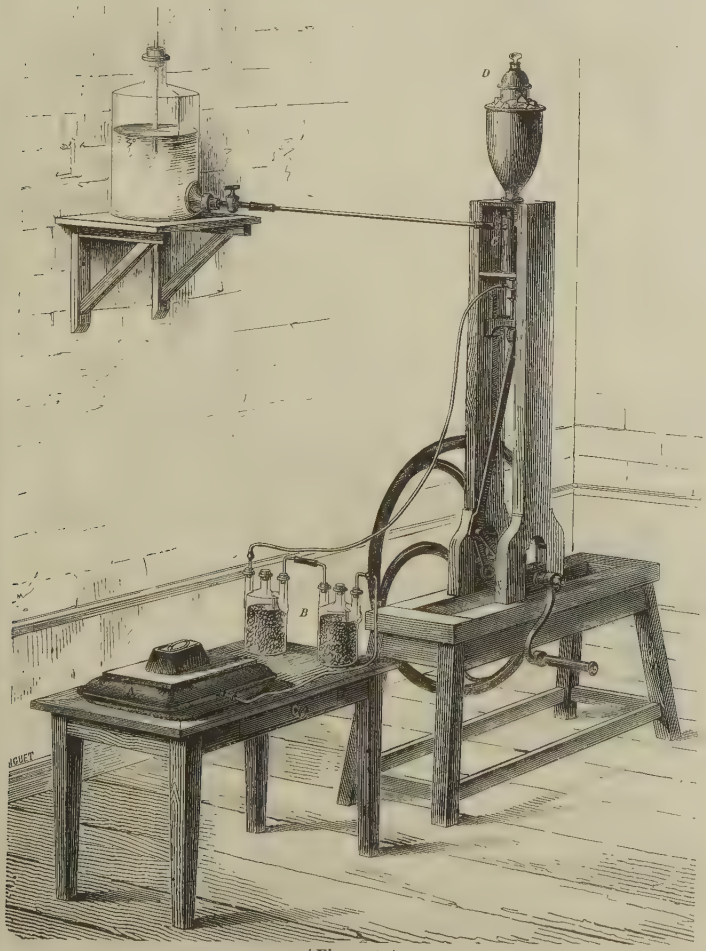
**Historique.** Il a été découvert par Priestley; la connaissance de ses propriétés principales est due à Berthollet et à Davy.

**Propriétés physiques.** Il est incolore et inodore. Sa saveur est faiblement sucrée, sa densité est 1,527, ce qui donne 1,974 pour le poids du litre. Il est assez soluble dans l'alcool et il est notablement soluble dans l'eau, qui en prend son volume, à la température de 5°.

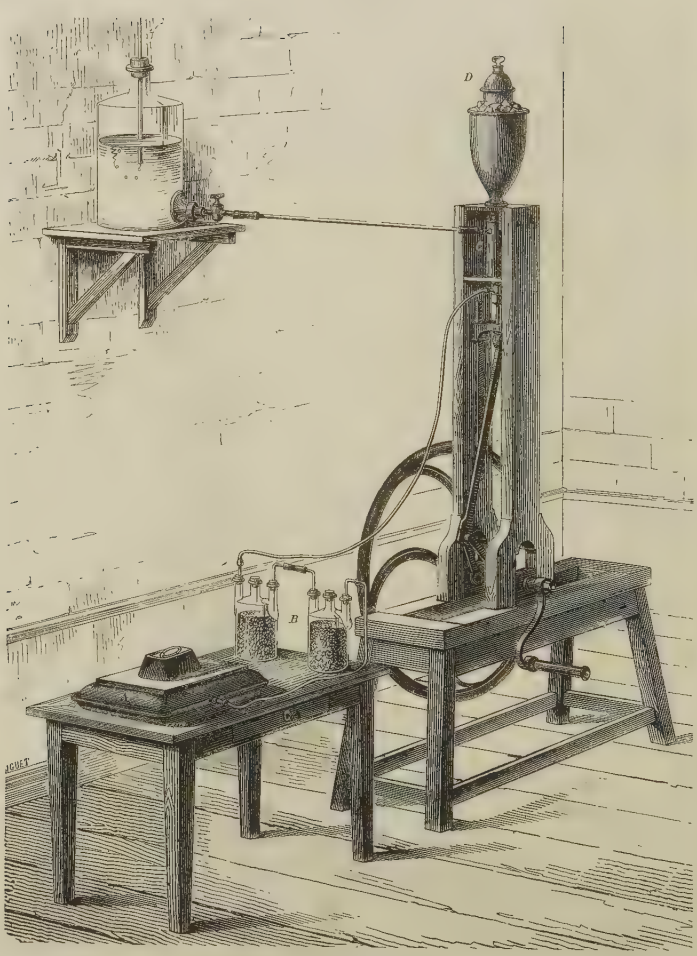
233. **Liquéfaction.** — Il n'est pas permanent. Faraday a

montré qu'il se liquéfie, à la température de 0°, sous une pression de 30 atmosphères.

M. Natterer en prépara le premier de grandes quantités, et aujourd'hui, cette liquéfaction s'opère sur une grande échelle, dans un appareil que M. Barthélemy Bianchi a construit pour la Faculté des sciences, d'après les conseils de M. Dumas (*fig.* 104).




(Fig. 104.)




(Fig. 104.)

A, sac en caoutchouc rempli de protoxyde d'azote. On chasse ce gaz par compression, dans des flacons B renfermant du chlorure de calcium, pour terminer la dessiccation.

C, enveloppe d'un corps de pompe en fer, où se meut un piston qui foule le gaz dans le réservoir D, qui est en fer forgé

revêtu intérieurement de cuivre. Ce vase a la forme d'une bouteille; il est réuni au corps de pompe par un fort pas de vis ; il peut résister à une pression de 700 atmosphères.

La tige du piston reçoit un mouvement rectiligne au moyen d'une manivelle et d'une excentrique. Le piston, en montant, foule le gaz dans le réservoir D qui est séparé du corps de pompe par une soupape sphérique à ressort, s'ouvrant de bas en haut. Lorsque le piston descend, la soupape se ferme.

Quand on comprime le gaz, le corps de pompe et le réservoir s'échauffent considérablement; on refroidit le premier, par un courant d'eau froide qui arrive dans l'enveloppe C, et le second, par de la glace placée dans le vase où est ce réservoir.

Quand le gaz est liquéfié, on dévisse le réservoir et lorsqu'on veut en retirer du protoxyde liquide, il suffit de renverser la bouteille et de desserrer la vis d'acier qui, dans la position de la figure, est tout à fait au sommet de l'appareil; le liquide s'échappe par un petit tube latéral, qu'on ne voit pas dans la figure.

234. **Propriétés du protoxyde d'azote liquide.** — C'est un liquide transparent très-mobile, qui bout à — 88°. Si on le place dans le vide, il se solidifie sous forme de flocons neigeux dont la température est plus basse que — 100°. Il congèle immédiatement l'eau et le mercure. Le mercure solide constitue un métal blanc gris, qui s'écrase comme du plomb, sous le marteau (*fig.* 105).

(Fig. 105.)

Un charbon allumé sautille à la surface du protoxyde d'azote liquide et brûle avec une extrême énergie. Dans les cours, on fait, d'habitude, tomber le charbon dans le tube qui contient le mercure congelé sous une couche de protoxyde d'azote, de sorte qu'on a dans le fond du vase une température extrêmement basse et à quelques centimètres plus haut, le rouge le plus vif.

Le protoxyde d'azote liquide, projeté dans une capsule portée au rouge, se caléfie et s'évapore avec lenteur. Si l'on place

dans ce liquide une petite boule en verre pleine de mercure, ce métal se congèle aussitôt.

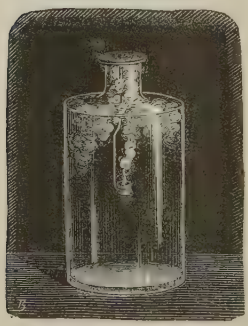
235. **Action sur l'organisme animal.** — En 1799, H. Davy, ayant respiré du protoxyde d'azote, s'endormit et éprouva une sorte d'ivresse, accompagnée de sensations agréables. Le compte rendu qu'il en fit encouragea des essais de ce genre ; des clubs se formèrent, dans lesquels on répéta ces expériences et on désigna ce corps sous les noms de gaz hilariant, de gaz du paradis.

Quelques expérimentateurs ont éprouvé des effets fâcheux de l'inhalation de ce gaz, mais il faut attribuer ces accidents à l'acide hypoazotique que renferme le protoxyde d'azote mal préparé (241), ou au chlore dont il est souillé, lorsque le nitrate d'ammoniaque, dont on a fait usage pour le préparer, contient du chlorhydrate d'ammoniaque.

Il est incontestable que l'inhalation du protoxyde d'azote, comme celle de l'éther ou du chloroforme, suspend les phénomènes vitaux, rend insensible à la douleur et que ce corps est, au point de vue historique, le premier anesthésique connu.

236. **Propriétés chimiques.** — Sa propriété saillante est d'entretenir la combustion avec une intensité presque comparable à celle de l'oxygène.

Une bougie, présentant encore quelques points en ignition, se rallume avec vivacité dans ce gaz et brûle avec éclat. Un charbon, allumé dans l'air, continue à brûler avec incandescence dans le protoxyde d'azote. Du phosphore, préalablement enflammé, syoxyde avec une lueur éblouissante, comparable à celle qu'il développe dans l'oxygène (*fig.* 106).



(Fig. 106.)

Il faut que la température de la combustion soit assez élevée, pour décomposer le gaz et mettre en liberté son oxygène ; car le soufre faiblement embrasé s'y éteint, tandis qu'il y brûle s'il a été fortement chauffé préalablement.

Une bougie enflammée, qu'on plonge

dans un mélange de ce gaz et d'hydrogène, y détermine une vive explosion, due à la formation de l'eau. L'azote, dans toutes ces combustions, se retrouve, après l'expérience, à l'état de liberté.

Le protoxyde d'azote est, dès lors, un agent comburant plus énergique que le bioxyde d'azote; cependant, il contient une quantité d'oxygène qui n'est que la moitié de celle que renferme ce dernier gaz. Il faut attribuer ce phénomène à ce que le protoxyde d'azote est loin d'avoir, pour l'oxygène, l'affinité du bioxyde. En effet, ce dernier absorbe à la température ordinaire 2 équivalents d'oxygène pour former des vapeurs orangées d'acide hypoazotique, tandis que rien de pareil ne se passe avec le protoxyde d'azote. Cette différence, jointe au moyen donné (230), fournit un moyen facile de reconnaître ces deux gaz.

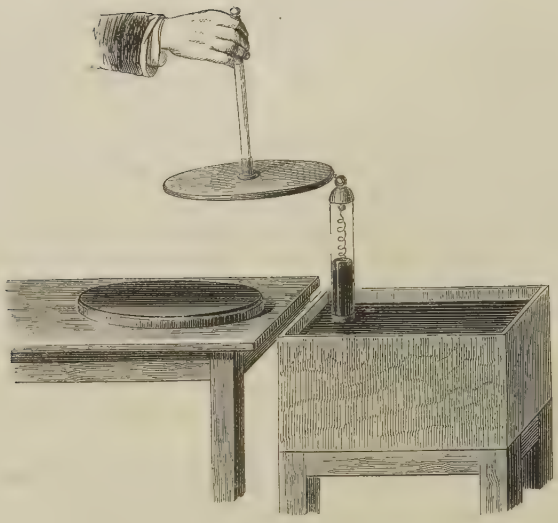
237. On distinguerait facilement l'oxygène du protoxyde d'azote, en faisant passer quelques bulles du gaz dans du bioxyde d'azote. L'oxygène fournirait des vapeurs orangées; la couleur ne changerait pas avec le protoxyde d'azote.

238. MM. Favre et Silbermann ont reconnu qu'au moment où le protoxyde d'azote était décomposé, il se dégageait 1090,5 unités de chaleur, par chaque gramme d'oxygène séparé de l'azote (199).

MM. Favre et Silbermann[1] ont établi ce fait important en déterminant avec soin dans leur calorimètre (196), la chaleur développée par le protoxyde d'azote dans les phénomènes de combustion qu'il produit, et en comparant cette chaleur à la chaleur dégagée par l'oxygène contenu dans le protoxyde qui a disparu pendant la combustion.

239. **Composition.** Deux moyens très-commodes permettent de la déterminer: 1° la combustion de l'oxygène dans l'eudiomètre; 2° l'absorption de cet oxygène par certains corps, tels que le potassium, le sodium, ou le sulfure de baryum qui doit être préféré, parce que les métaux alcalins absorbent également un peu d'azote.

[1] *Annales de chimie et de Physique.*



(Fig. 107.)

La solubilité du protoxyde d'azote dans l'eau oblige à recourir à l'eudiomètre à mercure (*fig.* 107); on introduit dans cet appareil :

| | | |
|---|---|---|
| 100 | volumes | de protoxyde et |
| 100 | » | d'hydrogène |
| 200 | » | avant la réaction. |

On fait passer l'étincelle, le volume restant est de 100.

Ces 100 volumes sont de l'azote pur. Donc, le protoxyde d'azote contient un volume d'azote égal au sien. Comme l'hydrogène s'unit à la moitié de son volume d'oxygène, pour former de l'eau et que les 100 volumes d'hydrogène employés ont été nécessaires et suffisants (puisqu'il ne reste que de l'azote), on en conclut que le protoxyde d'azote renferme la moitié de son volume d'oxygène.

**Vérification.** — La considération des densités de ces corps confirme cette analyse, car la densité du protoxyde d'azote égale la somme de la densité de l'azote et de la demi-densité de l'oxygène. En effet,

la densité de l'azote = 0.971
la demi-densité de l'oxygène = 0.556

1.527

la densité théorique du protoxyde d'azote = 1.527

Le second moyen d'analyse conduit au même résultat (*fig.* 108).

(Fig. 108.)

On fait passer 100 volumes de protoxyde d'azote dans une cloche courbe, remplie de mercure, et l'on introduit un fragment de sulfure de baryum dans la petite cavité ménagée près de son extrémité fermée. On chauffe; l'oxygène est absorbé et l'azote reste. Son volume est égal à 100 : donc le protoxyde d'azote contient un volume d'azote égal au sien.

Pour déterminer la quantité d'oxygène, il suffit de retrancher du poids d'un volume de protoxyde d'azote, le poids d'un volume d'azote.

Un volume de protoxyde d'azote pèse. . 1,527
un volume d'azote pèse. . . . . 0,971

0,556

La différence 0,556 est le poids d'un demi-volume d'oxygène.

240. **Équivalent.** — Il résulte de ces analyses, qu'un volume de protoxyde d'azote contient un volume d'azote et $\frac{1}{2}$ volume d'oxygène (1re règle de Gay-Lussac).

Rapportons la composition de cet oxyde à l'équivalent de l'azote, 2 volumes : 2 volumes d'azote sont unis à 1 volume d'oxygène, c'est-à-dire à un équivalent et forment 2 volumes du composé; donc

1° La formule de cet oxyde est Az O.

2° Cette formule réprésente 2 volumes.

3° L'équivalent de ce composé est 22.

On arrive également à cette conclusion en considérant les densités et l'équivalent pondéral de l'azote 14.

$$\text{En effet,} \quad \frac{\text{D d'Az} = 0{,}971}{\frac{1}{2}\ \text{D d'O} = 0{,}556} = \frac{14}{x}$$

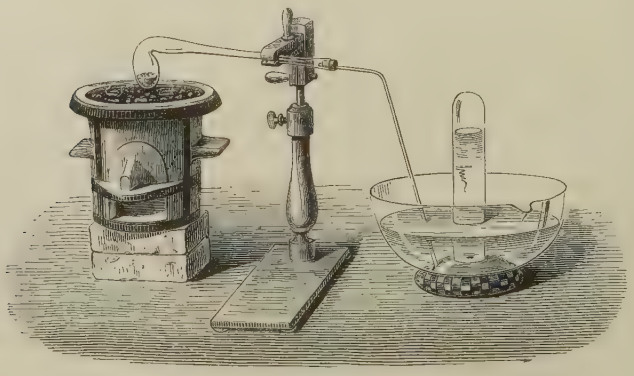
$$x = 8 \text{ ou un équivalent.}$$

Par suite, l'équivalent de ce corps est $14 + 8 = 22$.

Le protoxyde d'azote étant neutre, nous n'avons pas de moyen de déterminer si 22 est l'équivalent de ce composé, plutôt que 44 66, etc.; ou, ce qui revient au même, si la formule est Az O, $Az^2 O^2$, $Az^3 O^3$, etc. Az O est la formule la plus simple, et surtout celle qui convient au premier degré d'oxydation (97).

241. **Préparation.** — Nous avons vu que les métaux très-oxydables, tels que l'étain, le zinc et le fer, fournissaient sous l'influence de l'acide azotique, un mélange de bioxyde et de protoxyde d'azote. Ce mélange gazeux, abandonné en présence du fer et de l'eau, se transforme en protoxyde d'azote presque pur.

Ce moyen de préparation n'est jamais employé. On a toujours recours à l'action de la chaleur sur l'azotate d'ammoniaque, qui produit rapidement du protoxyde d'azote très-pur (*fig.* 109).



(Fig. 109.)

L'appareil se compose d'une cornue en verre, dans laquelle on place 20 à 30 grammes de ce sel, et d'un tube abducteur. Une chaleur modérée suffit pour fondre, puis décomposer ce sel. Il faut même éviter de chauffer trop fort, car le protoxyde d'azote pourrait se décomposer lui-même en azote et en acide hypoazotique. La réaction qui se passe est la suivante :

$$AzH^3HO,\ AzO^5 = 2\,AzO + 4\,HO.$$

Comme les deux corps produits sont volatils, il ne reste rien dans la cornue, quand l'opération est conduite jusqu'à son terme. Il est rare qu'il en soit ainsi, car il se forme en général, dans les réactions, un corps *fixe* qui reste dans le vase chauffé et que les anciens chimistes désignaient sous le nom de *caput mortuum*.

## RÉCAPITULATION.

242. L'équivalent de l'oxygène en poids est 8 (87).

Rapportons la composition du protoxyde d'azote à ce poids 8 d'oxygène, nous aurons :

| | | |
|---|---|---|
| 1° Protoxyde... | Azote... | 14 |
| | Oxygène . | 8 |
| | | 22 |

Rapportons les quatre autres composés à ce poids 14 d'azote qui entre dans ce premier composé, il vient :

| | | | |
|---|---|---|---|
| 2° Bioxyde d'azote... | Az.. | 14 | |
| | O.. | 16 | $= 2 \times 8$ |
| | | 30 | |
| 3° Acide azoteux... | Az.. | 14 | |
| | $O^3$.. | 24 | $= 3 \times 8$ |
| | | 38 | |
| 4° Acide hypoazotique. | Az.. | 14 | |
| | $O^4$.. | 32 | $= 4 \times 8$ |
| | | 46 | |

5° Acide azotique.. $\begin{matrix} \text{Az} & 14 \\ \text{O}^5 & 40 \end{matrix} = 5 \times 8$

54

Ces résultats montrent que si on rapporte les quatre derniers composés oxygénés de l'azote au poids 14 d'azote qui s'unit à 8 d'oxygène pour former le protoxyde d'azote, on a pour eux tous la composition la plus simple possible.

Cette raison et d'autres que nous avons énoncées (178), ont conduit les chimistes à prendre 14 pour équivalent en poids de l'azote.

Alors, ces cinq composés ont les formules et les équivalents suivants :

1° Protoxyde.

Formule, Az O.

Équivalent, 22 = $\begin{cases} \text{Az} & - & 14 \\ \text{O} & - & 8 \end{cases}$

22

2° Bioxyde.

Formule, Az $O^2$.

Équivalent, 30 = $\begin{cases} \text{Az} & - & 14 \\ \text{O}^2 & - & 16 \end{cases}$

30

3° Acide azoteux.

Formule, Az $O^3$.

Équivalent, 38 = $\begin{cases} \text{Az} & - & 14 \\ \text{O}^3 & - & 24 \end{cases}$

38

4° Acide hypoazotique.

Formule, Az $O^4$.

Équivalent, 46 = $\begin{cases} \text{Az} & - & 14 \\ \text{O}^4 & - & 32 \end{cases}$

46

5° Acide azotique.

Formule, $AzO^5$.

Équivalent, $54 = \begin{cases} Az - 14 \\ O^5 - 40 \end{cases}$

$54.$

Le même mode de raisonner montrerait que si on rapporte la composition de ces corps à 2 volumes d'azote, qui s'unissent à 1 volume d'oxygène pour former le protoxyde d'azote, les volumes d'oxygène qui entrent dans ces cinq composés sont le plus simples possible, car ils sont représentés par les nombres 1. 2. 3. 4. 5.

On a, en effet :

| | | |
|---|---|---|
| 1° 2 v Az + 1 v O | constituent | 2 v Protoxyde d'azote (1re règle de Gay-Lussac). |
| 2° 2 v Az + 2 v O | — | 4 v Bioxyde d'azote (2e règle de Gay-Lussac). |
| 3° 2 v Az + 3 v O | — | un volume inconnu d'acide azoteux. |
| 4° 2 v Az + 4 v O | — | 4 volumes d'acide hypoazotique (1re règle de Gay-Lussac). |
| 5° 2 v Az + 5 v O | — | un volume inconnu d'acide azotique. |

Les formules $AzO^5$, $AzO^3$ et les poids 54 et 38 (équivalents correspondants) sont les formules et les équivalents vrais de l'acide azotique et de l'acide azoteux, parce que ce sont les quantités,

54 d'acide azotique
38 d'acide azoteux,

qui forment des sels neutres avec

47 de potasse
31 de soude
116 d'oxyde d'argent, etc.

Quant aux formules,

$AzO = 22$
$AzO^2 = 30$
$AzO^4 = 46$

on les admet par pure convenance : parce que ce sont celles qui permettent d'exprimer, de la façon la plus simple, la constitution de ces 5 corps : parce qu'en les adoptant, les quantités d'oxygène qui entrent dans ces cinq composés sont entre elles comme 1 : 2 : 3 : 4 : 5 équivalents; mais il ne faut pas oublier que les formules

$$Az^2\ O^2,\ Az^3\ O^3 \text{ etc.}$$
$$Az^2\ O^4,\ Az^3\ O^6 \text{ etc.}$$
$$Az^2\ O^8,\ Az^4\ O^{16} \text{ etc.}$$

rendraient un compte aussi exact de leurs propriétés.

## COMPOSÉ HYDROGÉNÉ DE L'AZOTE.

### AMMONIAQUE.

Synonymes : alcali volatil. Alcali fluor.

$$AzH^3 = 17$$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Az | = 82.36 | — 14 | — 175.00 | — 2$^v$ |
| $H^3$ | = 17.64 | — 3 | — 37.50 | — 6$^v$ |
| $AzH^3$ | = 100.00 | 17 | 212.50 | 4$^v$ |

**Historique.** — Les anciens chimistes confondaient ce corps avec le carbonate d'ammoniaque ; Black les distingua. Priestley fit voir que l'ammoniaque renfermait de l'azote et de l'hydrogène. Berthollet et son fils déterminèrent sa composition.

243. **Propriétés physiques.** — Ce gaz est incolore, doué d'une odeur très-piquante, qui provoque les larmes; sa saveur est âcre comme celle des alcalis. Il bleuit avec énergie le tournesol rougi, il verdit fortement le sirop de violettes. Sa densité est 0,591, ce qui donne 0$^{gr}$. 764 pour le poids du litre.

**Solubilité dans l'eau.** — Elle est extrêmement considérable : un volume d'eau en dissout 1049 fois son volume à 0°.

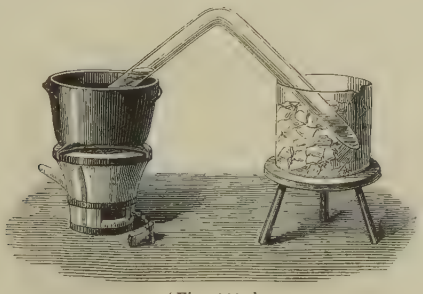
Si l'on soulève, dans une terrine pleine d'eau, une éprouvette de gaz ammoniac, conservée sous le mercure, l'eau s'élève instantanément jusqu'au sommet de la cloche et la brise, si le gaz

est bien pur. Des traces d'air, ou d'un autre gaz insoluble dans l'eau, ralentissent notablement la dissolution, et la rupture n'a pas lieu. Il ne faut jamais faire cette expérience sans avoir eu la précaution d'entourer de plusieurs doubles de papier mouillé la partie supérieure de la cloche qu'on tient à la main.

Le gaz ammoniac et l'eau ne forment pas de combinaison, car si l'on chauffe cette solution, ou même si on l'évapore dans le vide, tout le gaz s'en échappe.

244. **Liquéfaction du gaz ammoniac.** — Puisque l'ammoniaque possède une solubilité si considérable dans l'eau, nous devons nous attendre, à ce que sa liquéfaction soit non-seulement possible, mais relativement facile. C'est ce qui arrive en effet, car le gaz ammoniac se liquéfie à 0°, sous une pression de 4 atmosphères et demi, ou à —40° sous la pression ordinaire.

On opère cette liquéfaction, dans les laboratoires, en profitant de la propriété qu'ont les chlorures d'absorber le gaz ammoniac. On fait usage du chlorure d'argent qui prend 320 fois son volume de ce gaz et qui est susceptible de le dégager en entier vers 40°. On enferme ce chlorure d'argent dans un tube recourbé, scellé à la lampe (*fig.* 110) et on le chauffe légèrement, après avoir entouré de glace l'autre branche du tube.



(Fig. 110.)

Le gaz ammoniac se dégage et opère sur lui-même une forte pression; quand elle atteint 4 atm., tout le gaz qui se dégage ensuite se condense.

C'est un liquide incolore, transparent, très-mobile, qui se solidifie vers — 80° en une masse incolore et transparente.

Ce liquide, abandonné dans le tube où il s'est produit, se redissout peu à peu dans le chlorure d'argent.

*244 bis.* **Appareil Carré.** — M. Carré fabrique depuis deux ans des appareils très-curieux, qui permettent de liquéfier l'ammoniaque avec facilité, et au moyen desquels on produit un froid très-intense qu'on utilise dans diverses circonstances et notamment pour la préparation de la glace.

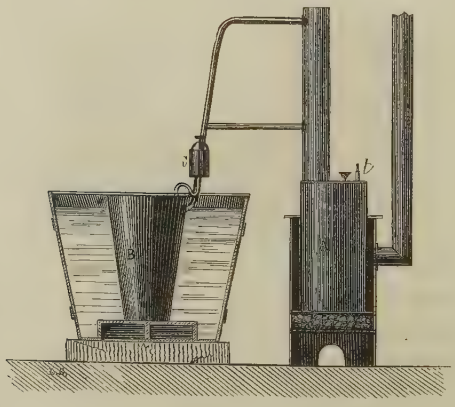
Le froid est produit par la vaporisation rapide de l'ammoniaque liquéfiée. Les appareils sont de deux espèces : ou bien ils sont petits et intermittents, ou bien ils sont industriels et continus.

Une fois chargés avec l'ammoniaque du commerce, ils peuvent servir indéfiniment, parce qu'ils sont hermétiquement clos. Ils produisent des températures de 40° au-dessous de 0° et ils permettent d'obtenir environ 3 à 4 kilogrammes de glace par kilogramme de charbon brûlé.

Nous décrirons seulement les petits appareils, qui conviennent très-bien, soit à la production du froid dans les laboratoires, soit à la fabrication de la glace et des préparations glacées. Ils sont en forte tôle.

L'opération se fait en deux temps.

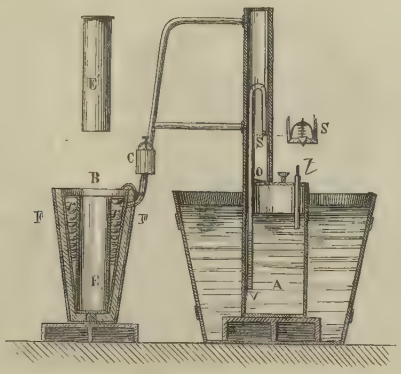
On commence par liquéfier l'ammoniaque (*fig.* 111).




( Fig. 111. )

Le générateur A, contenant la solution ammoniacale, est placé sur un fourneau et le récipient B est entouré d'eau froide.

Le gaz ammoniac passe à travers la soupape O (*fig.* 112), qui s'ouvre de bas en haut et se condense dans de petites augettes r, r, r.




(Fig. 112.)

Le dégagement est terminé quand le thermomètre *t* indique la température de 130°.

On enlève alors le générateur du feu et on l'entoure d'eau froide (*fig.* 112). D'autre part, on place dans la cavité centrale du récipient le vase E, qui est en tôle très-mince et rempli d'eau.

La pression diminuant, l'ammoniaque liquéfiée se vaporise, et le gaz produit se redissout dans l'eau du générateur refroidi.

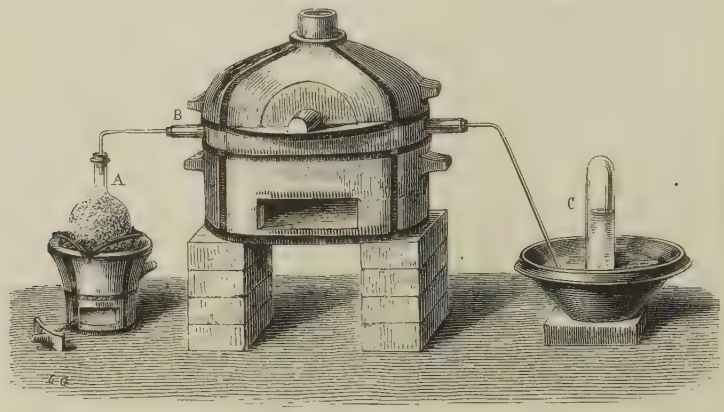
Il pénètre dans ce vase par la soupape S, qui s'ouvre de bas en haut, puis par divers trous, percés dans la partie inférieure du tube plongeur S V.

Le froid, résultant de cette vaporisation rapide, congèle l'eau renfermée dans le vase E. Pourqu'on puisse retirer ce dernier, on a soin d'introduire dans la cavité centrale une petite quantité de solution de chlorure de calcium. Cette solution ne se gèle pas par le refroidissement.

Quand l'opération est terminée, l'appareil se retrouve dans

les conditions initiales, de sorte qu'il peut recommencer à fonctionner.

**Propriétés chimiques.** 245. **Action de la chaleur, de l'électricité.** — La chaleur décompose le gaz ammoniac en ses éléments, azote et hydrogène (*fig.* 113).




(Fig. 113.)

A, ballon producteur d'ammoniaque,

B, tube de porcelaine,

C, terrine pleine d'eau dans laquelle on recueille les gaz. Ils sont formés d'un volume d'azote et de trois volumes d'hydrogène.

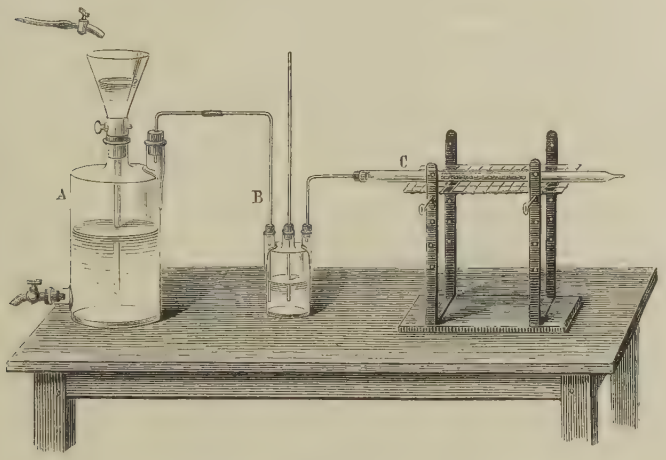
Une série d'étincelles électriques produit le même effet, et l'on se sert de ce moyen pour analyser l'ammoniaque (254).

246. **Action de l'oxygène.** — Quand on place une bougie enflammée à l'ouverture d'une éprouvette remplie de gaz ammoniac, elle s'éteint. Ce gaz brûle, cependant, lorsqu'on le fait rendre, par un jet très-fin, dans une cloche remplie d'oxygène et qu'on approche du jet un corps enflammé.

La chaleur rouge, l'étincelle électrique, produisent la réaction d'un mélange d'ammoniaque et d'oxygène : outre l'azote et l'eau qui sont les produits normaux de la décomposition, il se forme un peu d'azotate d'ammoniaque.

247. **Changement de l'ammoniaque en acide azotique.** —

On obtient cette transformation en faisant passer un mélange d'oxygène et de gaz ammoniac sur du platine en éponge, légèrement chauffé. Le gaz qui se dégage fume à l'air, rougit le tournesol; c'est de l'acide azotique (*fig.* 114).




(Fig. 114.)

A. Gazomètre d'oxygène, qu'on peut remplacer par un vase contenant du chlorate de potasse ou toute autre matière susceptible de fournir ce gaz.

B. Flacon laveur, contenant une solution concentrée d'ammoniaque.

C. Tube renfermant l'éponge de platine.

248. L'ammoniaque est attaquée par un grand nombre de corps, qui se substituent en partie ou en totalité à l'hydrogène :

Tels sont le chlore, l'iode, le carbone, les métaux, etc.

**Action du chlore.** — Le chlore en excès réagit sur l'ammoniaque pour former une substance très-détonante, $Az\,Cl^3$ (426).

Si l'ammoniaque est prédominante, on obtient de l'azote (179, 3°).

**Action de l'iode.** — L'iode se substitue à l'hydrogène, mais

le remplacement n'est pas complet ; il se forme une substance très-explosive, qu'on nomme improprement *l'iodure d'azote*, car elle a pour formule $AzHI^2$ (427).

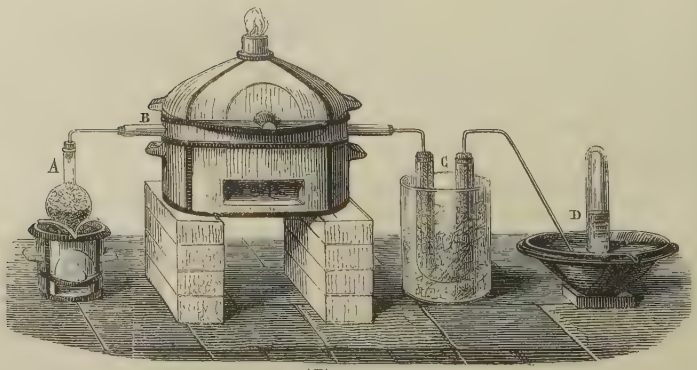
**Action du carbone.** — Quand on fait passer un courant de gaz ammoniac dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, il se produit de l'hydrogène et du cyanhydrate d'ammoniaque qu'on peut séparer de l'hydrogène, en disposant, à la suite du tube en porcelaine, un tube en U refroidi ; ce sel se dépose sous forme de cristaux (*fig.* 115) :

$$2\,AzH^3 + 2\,C = \underbrace{AzH^3, C^2AzH}_{\text{Cyanhydrate d'ammoniaque.}} + 2\,H.$$

C'est encore un phénomène de substitution,

$$\text{Ammoniaque} = Az\begin{cases} H \\ H \\ H \end{cases}$$

$$\text{Acide cyanhydrique} = Az\begin{cases} H \\ C \\ C \end{cases}$$




(Fig. 115.)

A. Ballon producteur de gaz ammoniac sec.
B. Tube en porcelaine.
C. Tube en U refroidi dans un mélange de glace et de sel.
D. Vase où l'on recueille l'hydrogène.

**Action des métaux.** — Si l'on chauffe, dans une cloche courbe, du potassium ou du sodium avec du gaz ammoniac (*fig.* 116), ces métaux prennent une teinte verdâtre et de l'hy

(Fig. 116.)

drogène est mis en liberté. Les corps formés ont pour formule $AzH^2K$, $AzH^2Na$,

$$AzH^3 + K = AzH^2K + H$$

Soutient-on longtemps cette température, la substitution se continue et l'on obtient les corps $AzK^3$, $AzNa^3$,

$$AzH^2K + K^2 = AzK^3 + H^2.$$

Enfin, si l'on chauffe à une température plus haute, ces produits sont détruits à leur tour. Cette dernière circonstance donne probablement l'explication du phénomène qui se passe, quand on dirige un courant d'ammoniaque sur du fer, du cuivre pesés avec soin et chauffés au rouge. On retrouve après l'expérience ces métaux avec leur poids primitif, mais si l'on examine leur état physique, il est complétement modifié : au lieu d'être malléables, ils sont cassants, comme si l'azote était venu s'unir à eux et que la température prolongée eût détruit ensuite la combinaison. Il se passe très-probablement avec ces métaux ce que nous venons de constater avec le potassium ; l'instabilité des composés formés empêche d'en avoir la preuve certaine.

249. **Action des acides.** — Le gaz ammoniac $AzH^3$ s'unit

directement au gaz chlorhydrique H Cl, pour donner naissance à une matière solide, qui est le chlorhydrate d'ammoniaque ou sel ammoniac. La combinaison a lieu à volumes égaux.

250. **Théorie de l'ammonium.** — Lorsqu'on examine la forme cristalline et l'ensemble des propriétés physiques et chimiques de ce sel, $Az H^3 H Cl$, on trouve qu'elles sont aussi analogues que possible avec celles du chlorure de potassium et de sodium K Cl, Na Cl, et cependant la formule chimique de ce sel est très-différente de la leur.

Si l'on essaye de combiner l'ammoniaque à un oxacide anhydre, à l'acide sulfurique, par exemple, on obtient un composé $Az H^3, S O^3$ qui, semblable par cette formule au sulfate de potasse $K O, S O^3$, n'en possède ni la forme cristalline, ni les autres propriétés et ne jouit même pas des caractères des sulfates; on nomme ce corps le *sulfamide*, et les composés analogues à lui, des *amides*.

Au contraire, si l'on dirige du gaz ammoniac dans de l'acide sulfurique hydraté, on obtient un corps cristallisé comme le sulfate de potasse, isomorphe avec lui et donnant avec le sulfate d'alumine, le sulfate de chrôme, des sels doubles nommés aluns d'ammoniaque, parfaitement isomorphes avec les aluns correspondants donnés par le sulfate de potasse avec ces mêmes sulfates. Cependant, le sulfate de potasse $K O, S O^3$ est anhydre et le sulfate d'ammoniaque $Az H^3 H O, S O^3$ est hydraté. Si l'on adopte ces formules pour les sels ammoniacaux, on voit, réduites à néant, les déductions remarquables de l'isomorphisme, et il faut cesser d'admettre que les corps isomorphes possèdent une constitution correspondante.

Ces anomalies disparaîtraient, si l'on écrivait la formule du sulfate d'ammoniaque, $Az H^4 O, S O^3$ et celle du chlorhydrate d'ammoniaque, $Az H^4 Cl$; si l'on supposait, en résumé, que dans ces substances, il y a un corps composé ($Az H^4$) jouant le rôle d'un corps simple, du potassium K.

Ampère a proposé d'admettre cette hypothèse, et la théorie qui en résulte, développée par Berzélius, constitue la théorie de *l'ammonium*, nom donné au corps composé ($Az H^4$).

On obtient alors, pour des corps analogues, des formules analogues :

| | |
|---|---|
| $(K)Cl$ | $(AzH^4)Cl$ |
| $(K)O, SO^3$ | $(AzH^4)O, SO^3$. |

251. **Tentatives faites dans le but d'isoler l'ammonium.** — Bien des efforts ont été faits pour isoler l'ammonium. Ils n'ont pas été couronnés de succès; néanmoins, les réactions suivantes semblent indiquer que ce corps se produit, mais qu'il se détruit aussitôt qu'il est formé.

Davy, en 1807, dans une expérience célèbre, a montré que si l'on creusait un fragment de potasse en forme de capsule et que si l'on soumettait ce corps à l'action d'une pile, en faisant rendre le pôle négatif de la pile dans la partie creusée remplie de mercure, ce métal se gonflait, parce que le potassium, séparé de l'oxygène par le courant, s'y dissolvait. Lorsqu'on répète la même expérience avec le chlorhydrate d'ammoniaque, on voit, de même, le mercure se gonfler au pôle négatif, comme si l'ammonium était venu s'y dissoudre; mais lorsque l'on veut vérifier le fait en distillant le mercure, l'amalgame se détruit et l'azote se sépare de l'hydrogène.

Si l'on forme un amalgame de potassium, en laissant tomber du potassium dans du mercure chauffé dans le fond d'un long tube et qu'on verse une dissolution de chlorhydrate d'ammoniaque sur cet amalgame, il se passe une vive réaction et du chlorure de potassium prend naissance. Le corps $AzH^4$ a donc été mis en liberté : il se combine au mercure, car ce métal se change en une matière brillante, ayant la consistance du beurre, qui déborde hors du tube; mais cet amalgame se décompose presque aussitôt, en mercure qui reste et en un mélange gazeux, renfermant 4 volumes d'hydrogène pour un volume d'azote.

Ainsi, l'ammonium n'a pas été isolé; cependant, les faits précédents semblent démontrer qu'il existe quelques instants, mais que la chaleur et l'eau le détruisent aussitôt. Quoi qu'il en soit, cette hypothèse a l'avantage de représenter les analogies des composés ammoniacaux et on l'ad-

met en général. On risque d'autant moins, qu'il résulte de ce que nous avons dit (25), que nous ignorons l'arrangement des éléments dans un corps composé, et que si nous admettons un arrangement dans nos formules, c'est pour simplifier l'exposé des faits, faire pressentir les réactions des corps et peindre les analogies qu'ils ont entre eux. On n'a pas isolé davantage l'oxyde d'ammonium ($AzH^4$)O, le correspondant de la potasse (K) O ; mais nous verrons, en chimie organique, qu'on a découvert, isolé, plusieurs corps taillés sur le même modèle que ($AzH^4$) O, ce qui est venu donner un appui inespéré à la théorie de l'ammonium.

La propriété que possède le corps ($AzO^4$), d'entrer tout d'une pièce dans les corps, en remplacement de l'hydrogène, à équivalents égaux, et l'existence d'un corps composé, le cyanogène $C^2$ Az, jouant le rôle d'un corps simple, ne laissent d'ailleurs aucun doute sur la possibilité du fait.

Ces composés, se comportant comme les corps simples, se nomment *des radicaux composés*.

On objecte à la théorie de l'ammonium, qu'il est impossible d'admettre que Cl, qui a une très-grande affinité pour H, cède ce corps à $AzH^3$, qui a pour H une affinité des plus faibles.

On peut répondre à cette objection, que l'ammonium $AzH^4$, métal comparable au potassium K, doit avoir pour le chlore Cl une énorme affinité, et que la réaction a lieu par suite de cette sorte d'affinité, nommée *l'affinité prédisposante*, qui fait que le zinc, par exemple, corps ne décomposant pas l'eau lorsqu'il est seul, la détruit en présence d'un acide, l'acide sulfurique, parce que l'oxyde Zn O, qui *sera* produit, a de l'affinité pour cet acide.

252. **Action de l'ammoniaque sur les sels.** — A la température ordinaire, l'ammoniaque précipite, en général, les oxydes métalliques insolubles de leurs solutions salines,

$$PbO,\ AzO^5 + AzH^3HO = PbOHO + AzH^3HO,\ AzO^5.$$

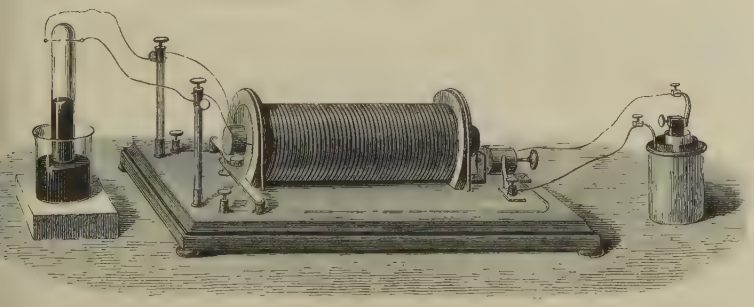
Deux cas se présentent : ou bien, l'oxyde précipité reste insoluble (oxyde de plomb, alumine, etc.), ou bien, il se dissout dans l'ammoniaque, ou plutôt dans le sel d'ammoniaque, pour former un sel double soluble d'ammoniaque et de la base (oxyde de cuivre, oxyde de zinc, etc.)

Dans quelques cas, l'ammoniaque ne donne pas naissance à la précipitation de l'oxyde, mais à celle d'un composé renfermant, outre le métal, de l'azote et de l'hydrogène. Ainsi, quand on verse de l'ammoniaque dans un sel d'or, on obtient du précipité jaune, nommé l'ammoniure d'or, qui détone à 140°.

Certains oxydes métalliques fournissent des composés fulminants analogues. L'oxyde d'argent récemment précipité noircit quand on le mouille avec une solution concentrée d'ammoniaque. L'évaporation spontanée de l'eau et de l'excès d'ammoniaque laisse une poudre noire, qui détone à la température ordinaire, quand on la touche avec des barbes de plume.

253. **Action sur les matières organiques.** — L'ammoniaque joue un très-grand rôle dans les recherches de chimie organique. M. Wurtz a montré, le premier, que l'hydrogène de l'ammoniaque pouvait être remplacé par des radicaux composés, l'éthyle $C^4 H^5$, le méthyle $C^2 H^3$, etc. ; M. Hofmann a découvert ensuite des modes très-curieux d'opérer ces substitutions. C'est par centaines de mille qu'il faut compter les corps organiques, taillés sur le modèle de l'ammoniaque, qui se rapportent aux types $Az H^3$, $Az H^4 O$, par la substitution de divers groupes complexes à l'hydrogène. On a pu réaliser des substitutions analogues, avec le platine, le mercure et d'autres métaux.

254. **Analyse de l'ammoniaque.** — On place 50 volumes de ce gaz dans un eudiomètre de Mitscherlich et l'on y fait passer, au moyen d'un appareil d'induction, des étincelles électriques, jusqu'à ce que le volume ait doublé (*fig.* 117).



(Fig. 117.)

A ce moment, l'azote et l'hydrogène de l'ammoniaque se sont séparés en entier.

On mêle ces 100 volumes avec
50 volumes d'oxygène, dans l'eudiomètre à
150 mercure (152.2°)

Cette quantité d'oxygène sera suffisante, car si les 100 volumes de gaz étaient de l'hydrogène pur, ils ne consommeraient, pour se brûler, que 50 volumes d'oxygène.

On fait passer une étincelle électrique; 112, 5 volumes disparaissent à l'état d'eau, car il reste 37,5 volumes.

Par conséquent, les 100 volumes d'azote et d'hydrogène employés (ou les 50 volumes d'ammoniaque, qui leur ont donné naissance) contenaient les $\frac{2}{3}$ de 112,5 d'hydrogène, ou 75 volumes et 25 volumes d'azote.

*Vérifications.* Les 37$^v$,5 de résidu fournissent d'ailleurs une vérification de l'analyse, car si on les agite avec de l'acide pyrogallique et de la potasse, ils perdent 12$^v$,5 d'oxygène et laissent un résidu de 25$^v$ d'azote.

Cette composition est encore vérifiée par la considération des densités :

Car $1^v \frac{1}{2}$ H pèse. . . . . 0,1039
$\frac{1}{2}$ Az ». . . . . 0,4860
0,5899, nombre se confondant avec la densité de l'ammoniaque.

* 255. **Équivalent et formule de l'ammoniaque.** — 1° *Cet équivalent est* 17. L'équivalent de l'acide chlorhydrique est 36,5, parce que c'est ce poids qui fait la double décomposition avec 47 de potasse, équivalent de cette base.

$$HCl + KO = KCl + HO$$

L'ammoniaque s'unit directement à l'acide chlorhydrique et sature exactement ses propriétés acides. Comme 17 d'ammoniaque sont nécessaires pour neutraliser 36,5 d'acide chlorhydrique, on prend 17 pour équivalent de l'ammoniaque.

2° *Formule de l'ammoniaque.*

La formule est Az $H^3$, parce que, d'après l'analyse donnée plus haut, 17 d'ammoniaque sont formés de

14 Azote = Az
et 3 Hydrogène = $H^3$

En effet, l'on a :

1° Azote.

$$\frac{100}{82.36} = \frac{17}{x}$$

$$x = 14$$

2° Hydrogène.

$$\frac{100}{17.64} = \frac{17}{y}$$

$$y = 3$$

3° *Cette formule Az $H^3$ correspond à 4 volumes.*

Nous avons vu que :

1 vol. de gaz ammoniac est formé de

$\frac{1}{2}$ vol. Az
et $1\frac{1}{2}$ vol. H.

Il y a donc condensation de moitié.

Or,

$$\left.\begin{array}{l} Az = 2^v \\ H^3 = 6^v \end{array}\right\} 8^v$$

Donc Az $H^3$ = 4 vol.

*Vérification.*

En effet, l'équivalent de l'acide chlorhydrique représente 4 volumes, et l'acide chlorhydrique s'unit à volume égal avec l'ammoniaque (249).

4° *Équivalent de la base ammoniaque proprement dite.*

Cet équivalent est 26, qui sont formés par :

Az — 14
$H^4$ — 4
O — 8
26

parce que, 40 $SO^3$ forment un sel neutre avec 47 KO contenant 8 d'O, et que 40 $SO^3$ forment un sel neutre avec 26 $AzH^4O$ contenant 8 d'O.

5° *Équivalent de l'azote.*

Le nombre 14 a donc encore l'avantage de conduire, pour l'ammoniaque, à la formule la plus simple possible, et d'être la quantité qui entre dans l'équivalent de cette base.

La combustion de l'ammoniaque (254) est, d'ailleurs, le moyen qu'a employé M. Dumas pour déterminer l'équivalent de l'azote.

Ce procédé, comparé (217) à celui de M. de Marignac, a un avantage et un inconvénient.

L'avantage est la faible différence qui existe entre 17, équivalent de l'ammoniaque, et 14, équivalent de l'azote, tandis que dans le procédé par le nitrate d'argent, on déduit l'équivalent de l'azote qui est faible, de l'équivalent de l'azotate d'argent, qui est considérable; ce qui est toujours une condition défavorable.

L'inconvénient du procédé de détermination par l'ammoniaque est qu'on mesure les corps, au lieu de les peser.

Ces causes d'erreurs sont, d'ailleurs, si faibles que ces méthodes se vérifient l'une l'autre, et ne laissent aucune incertitude sur le poids 14, attribué comme équivalent à l'azote.

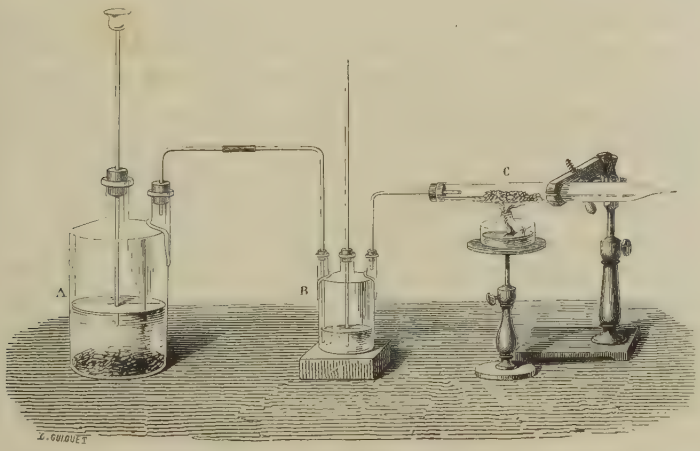
* 256. **Extraction; circonstances dans lesquelles l'azote et l'hydrogène se combinent directement.** — L'azote et l'hydrogène ne s'unissent pas directement dans les conditions ordinaires.

1° Il se forme cependant de l'ammoniaque lorsqu'on fait passer des étincelles électriques à travers un mélange des deux gaz, mais les quantités produites sont toujours extrêmement faibles.

2° L'union de ces gaz s'opère, au contraire, avec facilité, lorsqu'ils se rencontrent à l'état naissant. L'oxydation des métaux nous en fournit un exemple saillant; quand du fer se rouille au contact de l'air humide, par suite de la décomposition de l'eau, l'hydrogène de cette eau se rencontre à l'état naissant avec l'azote de l'air dissous dans l'eau, et forme de

l'ammoniaque. En effet, lorsqu'on chauffe de la rouille dans un tube où l'on suspend un papier de tournesol rouge, humide, ce papier bleuit bientôt.

3° Quand on attaque du fer ou du zinc par l'acide azotique étendu, l'oxydation du métal s'opère, à la fois, par l'oxygène de l'eau et par l'oxygène de l'acide azotique : l'hydrogène de l'eau et l'azote de l'acide azotique se rencontrant à l'état naissant, forment de l'ammoniaque. On obtient aussi ce corps, lorsqu'on dirige de l'hydrogène, mêlé de vapeurs nitreuses, sur de la mousse de platine (*fig.* 118).




(Fig. 118.)

4° Certaines matières organiques et surtout les matières animales sont azotées. Lorsque ces substances éprouvent l'altération connue sous le nom de *putréfaction*, le carbone se change en acide carbonique, l'hydrogène fournit de l'eau et l'azote donne de l'ammoniaque, qui s'unit à l'acide carbonique pour former du carbonate d'ammoniaque.

Tels sont les produits, d'une extrême simplicité, dans lesquels se résolvent les matériaux si complexes de l'organisation végétale et animale. Ces produits, une fois régénérés, sont de nouveaux absorbés par les végétaux, qui fixent le carbone, l'azote

et l'hydrogène, et rendent à l'air l'oxygène nécessaire à la respiration des animaux. Si l'on réfléchit que les végétaux servent eux-mêmes à l'alimentation des animaux, on voit, en résumé, qu'avec ces quatre éléments, carbone, oxygène, hydrogène, azote, qui s'associent et qui se séparent, tous les phénomènes se passent avec une régularité parfaite, sans que l'harmonie de la nature en éprouve le plus léger trouble.

L'agriculteur doit dès lors recueillir tous les matériaux qui se putréfient dans son exploitation, et les employer pour la fumure de ses terres, puisque, dans leur destruction, ils produisent les agents fertilisants.

Au premier rang de ces matières, il faut citer l'urine, qui renferme une proportion considérable d'une substance, nommée l'urée, qui se change à l'air en carbonate d'ammoniaque.

Si l'agriculteur abandonne le fumier à lui-même, le carbonate d'ammoniaque s'évapore dans l'air. Entraîné par les vents, il va féconder d'autres terres, tandis que si on lui ajoute du plâtre, celui-ci décompose le carbonate d'ammoniaque et fournit du sulfate d'ammoniaque peu volatil, qui reste dans le fumier. Non-seulement il est rare de voir l'agriculteur français prendre ce soin, mais souvent il place les fumiers sur une crête de terrain, et alors il s'en écoule sans cesse un liquide brun, nommé le *purin*, qui renferme la majeure partie des sels ammoniacaux.

La fabrication des fumiers dans les campagnes, l'utilisation de l'immense quantité de matériaux fertilisants qui se répandent chaque jour dans les grandes villes de France, laissent considérablement à désirer, et nous sommes, vis-à-vis des Anglais, dans un état d'infériorité regrettable.

4° Les matières azotées n'abandonnent pas seulement leur azote à l'état d'ammoniaque, lorsqu'elles éprouvent la putréfaction; elles produisent aussi de l'ammoniaque, quand on les chauffe en vase clos. La fabrication du gaz d'éclairage par la calcination de la houille, fournit des eaux ammoniacales d'où l'on tire aujourd'hui presque tous les sels ammoniacaux; les eaux chargées de carbonate et de sulfhydrate d'ammoniaque sont traitées de façon à en retirer l'ammoniaque, à l'état de

sulfate, ou bien, elles sont distillées directement avec de la chaux, dans des appareils disposés de telle façon, que la solution ammoniacale s'enrichisse méthodiquement et finisse par devenir très-concentrée.

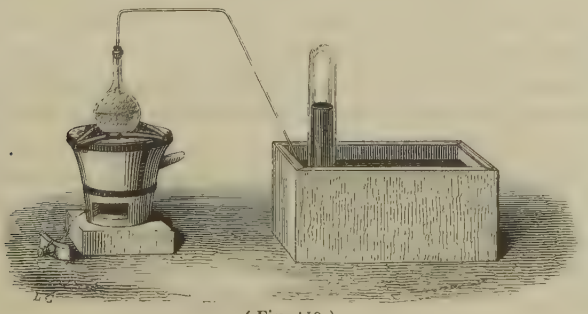
6° Il est une autre source d'ammoniaque qui, dans le cas où les sels ammoniacaux manqueraient, pourrait être facilement et économiquement utilisée. Lorsqu'on fait passer de l'air sur un mélange de carbonate de potasse et de charbon, ou de carbonate de baryte et de charbon, on obtient du cyanure de potassium K, $C^2$ Az, ou du cyanure de barium Ba, $C^2$ Az.

Si l'on fait passer un courant de vapeur d'eau sur du cyanure de barium, chauffé au rouge sombre, on obtient de l'oxyde de carbone, de la baryte et de l'ammoniaque :

$$Ba, C^2\,Az + 4\,HO = Ba\,O, HO + 2\,CO + AzH^3.$$

Au point de vue théorique, ce procédé présente de l'intérêt, car il consiste, en définitive, à aller puiser l'azote, d'une façon régulière, dans l'air atmosphérique.

257. **Préparation.** — Quand on veut préparer, à l'état de pureté, l'ammoniaque qui est un corps gazeux éminemment soluble dans l'eau, on mélange dans un ballon en verre, jusqu'aux $\frac{3}{4}$ de sa capacité, des poids égaux de sel ammoniac et de chaux vive en poudre. On finit de remplir le ballon avec des fragments de chaux vive et on adapte au ballon un tube abducteur se rendant sur la cuve à mercure (*fig.* 119).



(Fig. 119.)

On chauffe légèrement, et quand l'air de l'appareil s'est dé-

gagé, on recueille le gaz dans des éprouvettes ou dans des flacons secs remplis de mercure. La réaction qui se passe entre un équivalent de chaux et un équivalent de sel ammoniac est la suivante :

$$AzH^3, HCl + CaO = AzH^3 + HO + CaCl.$$

L'ammoniaque se dégage, l'eau s'unit à la chaux vive placée au-dessus du mélange, et le chlorure de calcium reste dans le ballon. Le chlorure de calcium absorbe le gaz ammoniac d'une façon notable, lorsque la température n'est pas très-élevée ; c'est pourquoi l'on emploie parties égales de sel ammoniac et de chaux, c'est-à-dire une quantité de chaux double environ de celle qu'indique la réaction précédente. Cette chaux s'unit au chlorure de calcium, et il en résulte de l'oxychlorure de calcium qui n'absorbe pas l'ammoniaque comme le chlorure.

La réaction est alors un peu différente de celle que nous avons donnée plus haut, et l'on peut admettre qu'elle est la suivante, en partie au moins :

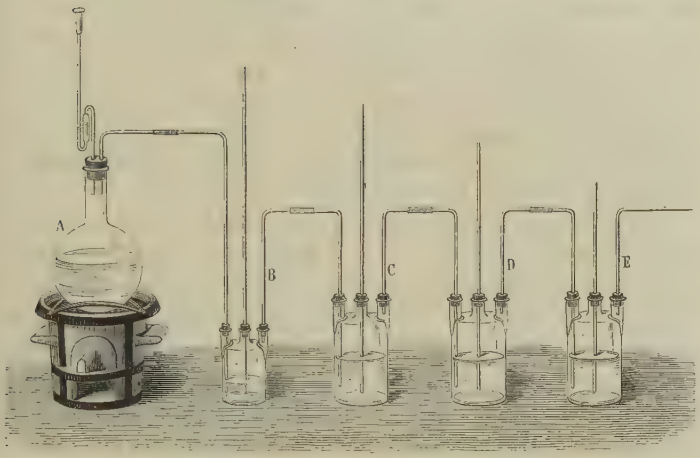
$$AzH^3, HCl + 2\,(CaO) = AzH^3 + HO + (CaCl, CaO)$$

Cette précaution n'est pas nécessaire, si l'on chauffe suffisamment. Quand la chaux est un peu carbonatée et que le chlorhydrate d'ammoniaque contient du carbonate d'ammoniaque, l'acide carbonique, dégagé en même temps que l'ammoniaque et l'eau, est retenu, ainsi que celle-ci, par les fragments de chaux qui sont dans le col du vase. Les doses indiquées plus haut fournissent 8 à 10 litres de gaz.

**Préparation de la solution d'ammoniaque.** — Pour préparer cette dissolution dans les laboratoires, on se sert de l'appareil de Woulf (*fig.* 120). On place le mélange de sel ammoniac et de chaux dans un grand ballon en verre, ou mieux dans une cornue en grès, parce que ces vases sont à meilleur marché, et surtout parce qu'on peut les chauffer au rouge et dégager tout le gaz ammoniac contenu dans le sel.

Souvent, on remplace ce mélange par une solution ammoniacale qu'on fait bouillir.

Dans un premier flacon, plus petit que les suivants, on place




(Fig. 120.)

une dissolution concentrée de potasse, qui retiendra l'acide carbonique. Les autres sont remplis à moitié, avec de l'eau distillée ; il est bon de les entourer d'eau froide, parce que le gaz, en se condensant, échauffe beaucoup le liquide, et que la solubilité de l'ammoniaque diminue (30) considérablement avec l'élévation de température.

On fait rendre jusqu'au fond du flacon les tubes qui amènent le gaz, parce que la solution d'ammoniaque est plus légère que l'eau et que, par ce moyen, le gaz arrive toujours dans les parties du liquide les moins saturées.

Dans les arts, on ne fait jamais usage de gaz ammoniac, mais on emploie souvent sa dissolution qu'on appelle l'*ammoniaque*.

Celle-ci se fabrique avec de l'eau ordinaire placée dans des bonbonnes en grès.

258. **Usages de l'ammoniaque.** — Outre son emploi comme réactif, en analyse, et comme agent de précipitation des oxydes métalliques dans les laboratoires, on en fait usage dans les pharmacies pour la préparation de divers produits, l'eau de Luce, le baume Opodeldoch, la pommade de Gondret, etc.

Ce corps est un excitant quand il est étendu, mais à l'état

de concentration, il se comporte comme un rubéfiant et même comme un caustique. C'est le meilleur remède pour la cautérisation des piqûres des abeilles.

A l'intérieur, l'ammoniaque est quelquefois employée chez l'homme pour dissiper l'ivresse; on se contente, d'habitude, de faire boire de l'eau contenant quelques gouttes d'ammoniaque, mais une potion sucrée serait préférable.

Son odeur excitante peut servir à ramener à la vie les personnes tombées en syncope. Les vétérinaires l'utilisent pour dissiper le gonflement énorme, et souvent mortel, qui se produit chez les animaux qui ont mangé trop de légumineuses fraîches : on en emploie de 20 à 30 gr. pour guérir un animal de forte taille, comme un cheval ou un bœuf. L'ammoniaque, jetée dans un espace vicié par l'acide carbonique, rend à l'air sa salubrité. On s'en sert fréquemment dans le dégraissage et la teinture.

# SOUFRE.

S = 16 (par rapport à 1 d'hydrogène)
S = 200 (par rapport à 100 d'oxygène)

**Historique.** — Le soufre a été connu de toute antiquité, parce qu'il se trouve isolé à la surface du sol, qu'il possède une couleur jaune très-saillante, et qu'il prend feu dès qu'on le touche avec un corps chauffé au rouge, en dégageant une odeur fortement caractérisée.

259. **Propriétés physiques.** — Le soufre est connu sous les trois états, il est solide à la température ordinaire. Sa couleur est jaune citron. Il est inodore, mais il acquiert, par le frottement, une odeur qu'on remarque quand on tourne vivement une machine électrique, l'odeur de l'ozône. Il n'a pas de saveur, en raison de son insolubilité dans l'eau. Il est mauvais conducteur de la chaleur et de l'électricité; c'est en raison de cette circonstance qu'il attire les corps légers. Il conduit aussi très-mal la chaleur; lorsqu'on en tient un bâton à la main, la partie extérieure s'échauffe, se dilate, tandis que la partie intérieure et les parties voisines résistent à la dilatation; il en résulte une rupture partielle, indiquée par un craquement. Si l'on continue à échauffer le bâton dans la main, la rupture devient bientôt complète.

La densité du soufre, variable avec ses divers états, est toujours très-voisine de 2.

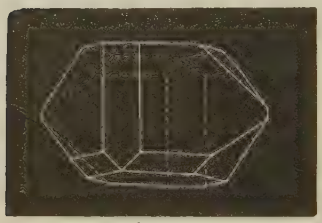
L'alcool, l'éther, les essences, la benzine, mais surtout le sulfure de carbone, en opèrent la dissolution. Nous verrons cependant que certaines variétés de soufre sont insolubles dans le sulfure de carbone.

Le point de fusion du soufre ne peut pas être précisé plus

(Fig. 121.)

exactement que sa densité et sa solubilité; il est voisin de 110°.

260. **États dimorphiques.** — Le soufre cristallise sous deux formes incompatibles. Le soufre natif est en octaèdres droits à base rhombe, du 4e système cristallin (*fig.* 121). Si on dissout du soufre dans le sulfure de carbone, qu'on filtre la liqueur pour l'obtenir limpide, et qu'on laisse l'évaporation du sulfure de carbone s'effectuer à la température ordinaire, on obtient des octaèdres identiques à ceux du soufre natif. Leur densité est 2,03.



(Fig. 122.)

Si l'on fait cristalliser du soufre par fusion dans un creuset en terre, on obtient des prismes obliques à base rhombe, du 5e système cristallin (*fig.* 122); ce soufre a pour densité 1,97.

261. **Cause du dimorphisme.** — Les atomes du soufre s'arrangent donc différemment à la température ordinaire et à la température de 110°. Cet arrangement provient de la chaleur latente plus ou moins grande qu'il contient. En effet :

1° Si l'on chauffe du soufre octaédrique vers 100°, en le tenant dans l'eau bouillante, il perd sa transparence, diminue de densité et se change en soufre prismatique.

2° Quand on abandonne à la température ordinaire du soufre prismatique, il perd sa transparence, augmente de densité, et quand on examine au microscope les prismes devenus opaques, on les trouve formés par des chapelets d'octaèdres du 4e système cristallin.

Cette transformation, lente dans ces conditions, est rapide quand on mouille les prismes avec du sulfure de carbone, et l'on constate alors un *dégagement de chaleur*.

3° Si, au lieu de faire cristalliser le soufre dans la benzine ou dans le sulfure de carbone, à la température ordinaire, on

le fait cristalliser vers 80 ou 100°, on obtient beaucoup de cristaux prismatiques et peu de cristaux octaédriques.

4° Les expériences directes de MM. Favre et Silbermann ont montré que le soufre prismatique dégage par gramme, en brûlant, 44 calories de plus que le soufre octaédrique.

262. **Soufre liquide.** — Le soufre possède, au moment où il fond, une couleur jaune et une transparence semblables à celle des huiles grasses. Il diminue de densité en prenant l'état liquide; c'est le contraire pour l'eau. Quand on le chauffe davantage, il brunit, perd sa fluidité et, vers 200°, il coule tout au plus comme un goudron épais. A partir de 220°, il commence à reprendre un peu de fluidité, mais sa couleur reste brune jusqu'à 440°, point vers lequel il entre en ébullition.

Le soufre chauffé à 440°, abandonné à la température ordinaire, repasse par tous les états précédents; mais si l'on examine la marche de la colonne thermométrique pendant ce refroidissement, on trouve qu'elle est beaucoup plus lente entre 240° et 220°, entre 180° et 160°, et entre 145° et 135°. Cela tient nécessairement à ce qu'entre ces limites, le soufre dégage lui-même une certaine quantité de chaleur, et l'on doit en conclure que le soufre liquide est capable, comme le soufre solide, d'absorber des quantités de chaleur variables.

Enfin, M. Despretz a montré que le coefficient de dilatation du soufre liquide ne croît pas avec la température, comme celui des autres liquides. Il décroît, au contraire, et le maximum de décroissement a lieu précisément vers 200° : ce qui montre que, dans le voisinage de ce point, le soufre présente un maximum de coloration, d'épaississement, de contraction et probablement de chaleur latente.

263. **Soufre mou, soufre amorphe ou insoluble.** — Lorsqu'on coule dans l'eau froide du soufre fondu, tenu à une température voisine de son point de fusion, il se solidifie immédiatement dans l'eau et donne du soufre jaune, opaque, cassant comme le soufre qui l'a produit. Au contraire, lorsqu'on coule du soufre chauffé vers la température de 220°, point où ce corps a emmagasiné de la chaleur, il fournit une masse un peu transparente, demi liquide et élastique comme du caout-

chouc. Ce soufre reprend à la longue ses propriétés ordinaires ; on les lui rend immédiatement, en le portant à la température de 92°, comme l'a montré M. Regnault. Si l'on fait l'expérience après avoir entouré la boule d'un thermomètre avec ce soufre, qu'on nomme le *soufre mou* ou *soufre trempé*, on remarque que la température s'élève à 110°, au moment de la transformation; ce qui prouve que le soufre mou doit aussi son état particulier à de la chaleur fixée dans son intérieur et rendue latente.

264. **Soufre insoluble.** — Quand on essaye de dissoudre, dans le sulfure de carbone, du soufre qui a été chauffé à une haute température et refroidi brusquement, comme le soufre en fleur ou mieux le soufre mou, on observe qu'une grande partie de ce soufre reste insoluble et que cette proportion est d'autant plus forte que la trempe du soufre a été plus complète. Ce soufre insoluble, amorphe, a été découvert par M. Ch. Sainte-Claire Deville.

Lorsqu'on porte ce soufre amorphe à 100°, il fond et donne par refroidissement des cristaux prismatiques; il dégage dans ce cas une certaine quantité de chaleur qui se joint à celle que ce soufre avait reçue de l'extérieur, car la température monte immédiatement de 100° à la température de fusion du soufre.

* 265. **Cause de ces divers états.** — En résumé, le soufre présente divers états moléculaires qui se lient à des propriétés physiques différentes. Un seul de ces états est stable à la température ordinaire, c'est le soufre octaédrique, dans lequel tous les autres se changent par le dégagement d'une certaine quantité de chaleur latente. Le soufre amorphe est, de toutes ces variétés, celui qui en dégage la plus grande quantité; le soufre mou vient après; tous deux se transforment en soufre prismatique, qui est capable, à son tour, de se changer en soufre octaédrique par le dégagement d'une certaine quantité de chaleur.

On avait encore signalé l'existence d'une variété noire de soufre, qu'on obtenait en trempant plusieurs fois le soufre ordinaire; mais M. Mitscherlich a montré que ce soufre devait sa couleur aux impuretés, et notamment aux matières

grasses, apportées par les mains durant les nombreuses manipulations qu'il faut exécuter pour fondre, couler et sécher, sept ou huit fois, du soufre.

M. Berthelot admet une corrélation entre les états allotropiques du soufre et ses fonctions chimiques. Voici comment il résume cette manière de voir :

« Les états du soufre sont liés au rôle qu'il joue dans la « combinaison. Tous ces états peuvent être ramenés à deux « variétés fondamentales, correspondant au double rôle du « soufre. Si le soufre remplit dans une combinaison le rôle « d'élément électro-négatif ou comburant, analogue au chlore, « à l'oxygène, il se manifeste sous forme de soufre cristallisé « octaédrique, soluble dans le sulfure de carbone. Au contraire, « s'il joue le rôle d'élément électro-positif ou combustible, « analogue à l'hydrogène ou aux métaux, il se manifeste sous « forme de soufre amorphe, insoluble dans les dissolvants. »

266. **Densité de vapeur du soufre.** — Lorsqu'on prend la densité de vapeur du soufre vers 500°, comme l'a fait M. Dumas, c'est-à-dire près de son point d'ébullition, cette densité est représentée par le nombre 6,654. Quand on opère cette détermination à 860° comme l'ont exécuté MM. H. Sainte-Claire Deville et Troost et M. Bineau, cette densité n'est plus que le tiers de la précédente. Le nombre qu'ont obtenu MM. Deville et Troost est de 2,22 (271).

Cette dernière densité est la densité vraie de la vapeur de soufre. Si l'on obtient vers 500°-600°, des nombres *plus forts et variables*, il faut l'attribuer à un fait général, découvert par M. Cahours : les molécules d'une vapeur ne prennent leur écartement normal qu'à une température suffisamment éloignée de leur point d'ébullition. Tant qu'on n'a pas atteint cette température, on observe des densités variables et décroissantes ; à partir de cette température, la densité reste constante, si le corps ne se détruit pas.

On n'a pu connaître la vraie densité de soufre que du jour où l'on a su produire et déterminer des températures élevées. par les méthodes si ingénieuses de M .H. Sainte-Claire Deville.

**Propriétés chimiques.** Le soufre prend feu dans l'air à 520° :

le produit de cette combustion est l'acide sulfureux. Il joue également le rôle de corps combustible, vis-à-vis du chlore, du brôme et de l'iode, mais il se comporte comme un agent comburant, vis-à-vis des autres métalloïdes et surtout des métaux.

267. **Analogies du soufre et de l'oxygène.** — Ce pouvoir comburant est si considérable qu'il est le trait saillant de son histoire, et que le soufre présente avec l'oxygène les traits de ressemblance les plus parfaits. Le soufre se combine directement au carbone comme l'oxygène, et il forme du sulfure de carbone $CS^2$, qu'on appelle aussi l'acide sulfocarbonique, pour peindre sa grande analogie avec l'acide carbonique.

Avec le potassium, il fournit un sulfure de potassium K S et un sulfhydrate de sulfure de potassium K S, H S, correspondants à l'oxyde de potassium K O et à la potasse K O, H O.

Les sulfures de fer Fe S, $Fe^2 S^3$ $Fe^3 S^4$ sont analogues aux oxydes Fe O, $Fe^2 O^3$, $Fe^3 O^4$. L'analogie se poursuit jusqu'en chimie organique et pour n'en citer qu'un exemple, nous dirons qu'à l'éther des pharmacies $C^4 H^5 O$ et à l'alcool ordinaire $C^4 H^6 O^2$ correspondent l'éther sulfhydrique $C^4 H^5 S$ et un composé, nommé le *mercaptan* $C^4 H^6 S^2$.

Toutes les réactions du soufre sont analogues avec celles de l'oxygène, et son extraction de la pyrite de fer repose sur une décomposition semblable à celle du bioxyde de manganèse par la chaleur. L'on a en effet :

$$3\,(Fe\,S^2) = Fe^3\,S^4 + S^2$$

comme

$$3\,(Mn\,O^2) = Mn^3\,O^4 + O^2.$$

* 268. **Équivalent du soufre. Procédé Berzélius.** — Berzélius a employé le procédé suivant :

On dissout un poids connu de plomb dans l'acide azotique : soit, pour plus de simplicité, 103,5 [1]. On ajoute à la liqueur un excès d'acide sulfurique; on chauffe au rouge naissant, pour chasser l'excès d'acide, et on pèse le sulfate de plomb qui reste: 151.5 est son poids.

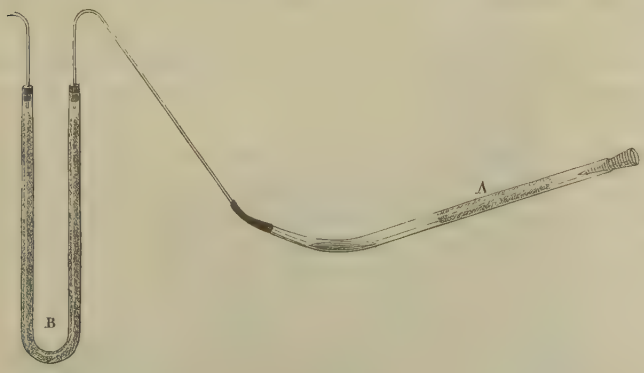
[1] Voir (216) les raisons qui nous font employer 103,5 de plomb.

D'autre part, si l'on prend le même poids de plomb et qu'on le fasse bouillir avec un excès d'acide azotique, puis qu'on calcine, on obtient 111,5 d'oxyde de plomb. Donc 151,5 de sulfate de plomb contiennent 103,5 de plomb et 8 d'oxygène et par suite 40 d'acide sulfurique.

On prouvera (215. 3°), quand on traitera la composition de l'acide sulfurique, que ce sulfate a pour formule, Pb O, $S O^3$, c'est-à-dire qu'il contient trois fois plus d'oxygène à l'acide qu'à la base; donc les 40 d'acide sulfurique renferment $3 \times 8$ ou 24 d'oxygène, et par suite 16 de soufre. Comme ces 16 représentent S dans Pb O, $S O^3$, l'équivalent du soufre est 16.

Les moyens précédents ne sont pas d'une précision très-grande. On hésitait entre 16—16,06—16,10.

*269. **Procédé Dumas.** — M. Dumas a repris la question, en faisant usage d'un procédé d'une extrême sensibilité. Il a cherché combien 5, 10, 30 grammes d'argent pur exigeaient de soufre pour se convertir en sulfure, Ag S. Il a opéré la conversion de l'argent en sulfure, au moyen d'un soufre distillé trois fois, puis dissous, et cristallisé deux fois dans le sulfure de carbone, enfin lavé avec une petite quantité de ce sulfure. Vingt grammes de ce soufre ne laissaient pas de résidu appréciable après leur combustion (*fig.* 123).




(Fig. 123.)

L'argent était placé dans un tube incliné contenant le soufre,

qui, après avoir été fondu, était dirigé en vapeur sur l'argent chauffé au rouge.

L'argent brûle dans le soufre gazeux et se convertit en sulfure d'argent, Ag S. Pour se débarrasser de l'excès de soufre, on dirige à travers le tube un courant d'acide carbonique sec; enfin on fait le vide dans le tube et on le pèse.

Les nombres obtenus sur des poids de matière très-différents, 5, 10, 30 grammes sont les suivants :

| | |
|---|---|
| 16.006 | |
| 15.998 | |
| 16.025 | moyenne 16.0098 |
| 16.010 | |
| 16.010 | |
| 80.049. | |

Le sulfure d'argent obtenu était cristallisé et parfaitement homogène.

270. L'équivalent du soufre est 16, plutôt qu'un des multiples, ou sous-multiples de ce nombre, parce que 16 est la quantité de soufre qui remplace 8 d'oxygène pour former avec les métaux des composés isomorphes, analogues à tous les titres (267), et notamment parce que c'est le poids de soufre qui entre dans l'équivalent de l'acide sulfhydrique, premier degré d'hydrogénation du soufre, tellement analogue à l'eau qu'il doit avoir une formule H S comparable à celle de l'eau HO.

En outre, ce poids de soufre est la quantité qui entre dans un équivalent d'acide sulfureux et d'acide sulfurique, les deux acides les plus importants du soufre.

* 271. L'équivalent du soufre, rapporté à sa densité de vapeur prise à un point éloigné de celui où il se volatilise, c'est-à-dire dans les circonstances où il participe complétement aux lois de dilatation des gaz, est représenté par un volume, comme celui de l'oxygène. En effet, l'on a :

$$\frac{x}{1} = \frac{16}{8} \times \frac{1,105}{2,21}$$

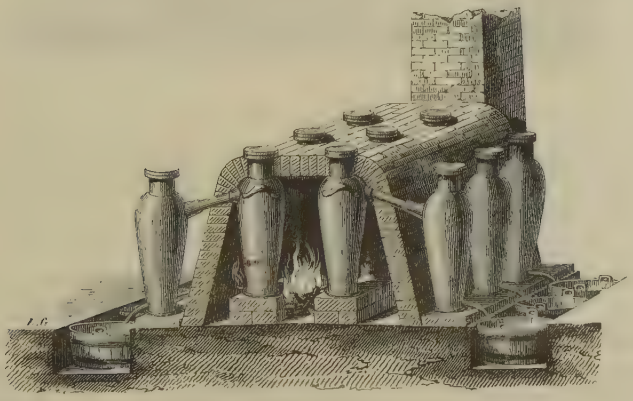
$$x = \frac{17,680}{17,680} = 1$$

272. **État naturel.** — Le soufre se rencontre dans les contrées volcaniques. Les cendres qui obstruent certains cratères éteints en sont fortement chargées : on les nomme *solfatares*. On trouve des amas de soufre considérables dans le calcaire et le gypse qui appartiennent à la formation crayeuse, et c'est là son gisement principal.

La France le tire des environs de l'Etna. Si la Sicile cessait d'en fournir, les volcans de l'Islande et des îles Sandwich en deviendraient une source abondante, et dans le cas où celle-ci nous manquerait elle-même, la France puiserait le soufre dans son propre sol, en allant le chercher dans les sulfures ; le bisulfure de fer nommé *la pyrite martiale*, contient environ la moitié de son poids de soufre et fournit, par l'action de la chaleur seule, le tiers de la quantité qu'il renferme. Au temps du blocus continental, Dartigues, médecin français, a utilisé ce sulfure pour la fabrication du soufre, et on l'emploie aujourd'hui dans la majeure partie des fabriques d'acide sulfurique.

Enfin, si, chose impossible, les sulfures devenaient insuffisants, nous aurions encore à notre disposition des bancs inépuisables de sulfates, et notamment de sulfate de chaux.

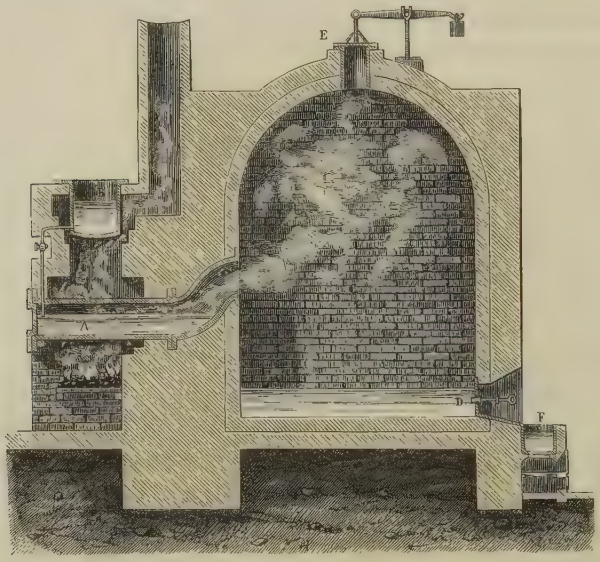
273. **Extraction.** — En Sicile, on fait subir au soufre terreux une distillation dans des pots en terre, chauffés deux par deux dans un fourneau nommé *fourneau de galère* (*fig.* 124).



(Fig. 124.)

Le soufre distille et se condense dans des vases semblables, refroidis à l'air, communiquant avec les premiers. La distillation dans ces appareils imparfaits, conduite trop rapidement, donne du soufre qui contient encore 5 à 10 pour 100 de matières terreuses.

Le soufre est soumis en France à une nouvelle distillation (*fig.* 125).




(Fig. 125.)

A, appareil distillatoire.

B, vase où le soufre fond et se débarrasse de la majeure partie des impuretés.

C, grande chambre.

D, trou de coulée par lequel s'écoule le soufre fondu.

E, soupape par laquelle l'excès d'air dilaté par la chaleur s'échappe.

F, vase où coule le soufre qu'on doit mouler en canons.

Si l'on distille lentement le soufre, sa vapeur se condense,

dès qu'elle arrive dans l'air froid de la chambre et s'attache aux parois, à l'état d'une poussière ténue qu'on nomme la *fleur de soufre* et dont la consommation s'est considérablement accrue depuis la maladie de la vigne. Il faut arrêter l'opération avant que les parois se soient échauffées au point de fondre le soufre; dès lors la fabrication est intermittente.

(Fig. 126.)

Si l'on distille le soufre très-rapidement, les parois s'échauffent et la fusion du soufre a lieu. Il tombe sur le sol incliné de la chambre et, quand on ouvre le trou de coulée, il se déverse dans des moules en bois entourés d'eau froide, où il se solidifie sous forme de bâtons, qu'on nomme *canons de soufre* (*fig.* 126).

274. **Usages du soufre.** — La consommation du soufre s'accroît chaque année en France, dans une proportion très-rapide, qui donne la mesure des progrès réalisés par la chimie industrielle dans notre pays.

| | | | |
|---|---|---|---|
| Elle était en | 1820 | de | 7,000,000 kilog. |
| — | 1846 | — | 26,000,000 — |
| — | 1852 | — | 29,000,000 — |
| — | 1856 | — | 34,000,000 — |
| — | 1858 | — | 36,000,000 — |

Ses principaux emplois sont : la fabrication de l'acide sulfurique, qui en renferme le tiers de son poids, celle de la poudre qui en contient le 8$^{e}$ de son poids, celle des allumettes et le soufrage de la vigne.

Le soufre est un agent précieux, employé journellement avec succès en médecine, pour la guérison de la gale et des maladies de la peau. On s'en sert pour le scellement du fer dans la pierre; mais c'est un emploi regrettable, car le soufre et le fer s'unissent en présence de l'humidité, et le sulfure de fer, qui se forme, provoque l'oxydation du fer. Il en résulte une augmentation de volume qui fait éclater la pierre.

Le mieux serait de revenir au procédé de scellement usité dans un certain nombre de constructions du moyen âge, qui consiste dans l'emploi de la litharge, corps fusible, alcalin,

électro-positif, et n'ayant pas sur le fer l'action énergique que possède un agent aussi électro-négatif que le soufre.

Dans la restauration de la Sainte-Chapelle, on a retrouvé des scellements de cette nature parfaitement intacts (M. Dumas).

On l'emploie aussi pour le moulage des médailles; on recouvre ces médailles de plombagine, pour leur donner l'aspect métallique.

## COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU SOUFRE.

275. On connaît sept combinaisons oxygénées du soufre; toutes sont acides. Ce sont :

| | | équivalents H = 1 | équivalents O = 100 |
|---|---|---|---|
| L'acide hyposulfureux | $S^2O^2$ | 48. | 600 |
| — sulfureux | $SO^2$ | 32. | 400 |
| — hyposulfurique | $S^2O^5$ | 72. | 900 |
| — sulfurique | $SO^3$ | 40. | 500 |

et trois autres, qui, ne pouvant pas être nommées dans notre système de nomenclature, ont reçu les noms

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| d'acide hyposulfurique | monosulfuré | $S^3O^5$ | 88. | 1100 |
| — hyposulfurique | bisulfuré | $S^4O^5$ | 104. | 1300 |
| — hyposulfurique | trisulfuré | $S^5O^5$ | 120. | 1500 |

Cette progression régulièrement croissante du soufre dans l'acide hyposulfurique et les trois derniers acides, les a fait réunir en un groupe qu'on nomme la série thionique (θίων, le soufre).

| | | |
|---|---|---|
| L'acide hyposulfurique | $S^2O^5$ | est l'acide dithionique |
| — hyposulfurique monosulfuré | $S^3O^5$ | — trithionique |
| — hyposulfurique bisulfuré | $S^4O^5$ | — tétrathionique |
| — hyposulfurique bisulfuré | $S^5O^5$ | — pentathionique. |

Nous nous occuperons seulement des quatre premiers et surtout de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique.

## ACIDE SULFUREUX.

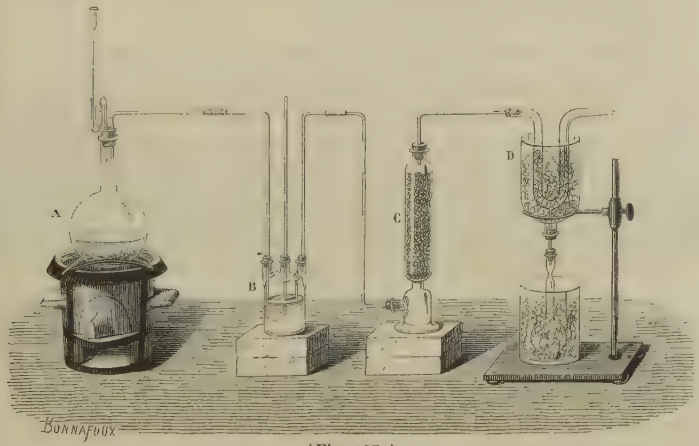
$$SO^2 = 32$$

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| S | = | 50 | — 16 — | 200 | — | 1 |
| $O^2$ | = | 50 | — 16 — | 200 | — | 2 |
| $SO^2$ | = | 100 | 32 | 400 | | 2 |

**Historique.** — Cet acide a été obtenu de toute antiquité, car c'est lui qui est la cause de l'odeur suffocante qu'on ressent dans la combustion du soufre, mais il n'a été distingué que par Stahl. Priestley l'a isolé à l'état de pureté en 1774. On doit à Gay-Lussac et à Berzélius la découverte de ses principales propriétés et de sa composition.

276. **Propriétés physiques.** — C'est un gaz incolore, d'une odeur très-forte, qui provoque immédiatement la toux. Sa densité est 2,234.

277. **Liquéfaction.** — Elle s'opère, sous la pression ordinaire, à la température de — 10° (*fig.* 127).

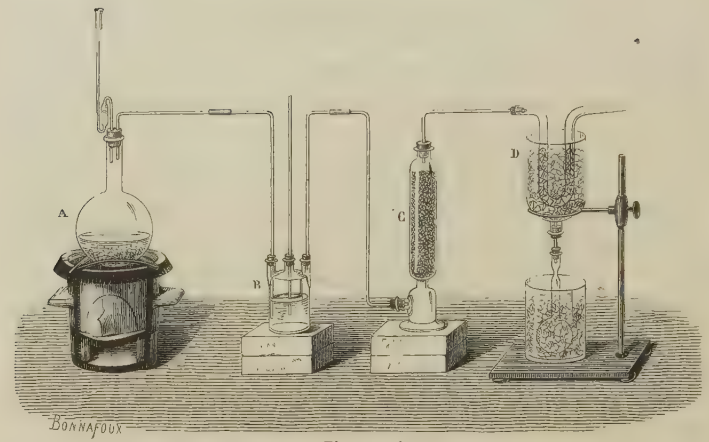



(Fig. 127.)

A. Ballon producteur du gaz sulfureux (288).

B. Flacon dessiccateur contenant de l'acide sulfurique.

C. Éprouvette contenant de la pierre ponce, imprégnée d'acide sulfurique.




( Fig. 127. )

D. Tube en U refroidi par un mélange de 2 parties de glace et d'une partie de sel pilé.

L'acide liquéfié se recueille dans un flacon, plongé lui-même dans un mélange de glace et de sel.

Le liquide y tombe dès qu'il se forme et il n'est plus exposé à être entraîné par le peu de gaz sulfureux qui ne se condense pas.

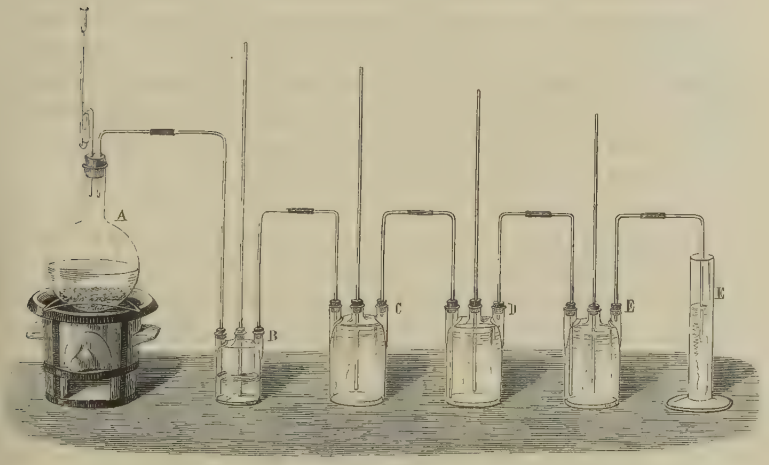
L'acide sulfureux liquide a pour densité 1,45; il bout à — 10° et se solidifie à — 75°. Il fournit un froid très-intense par son évaporation rapide à l'air, car si l'on en imbibe une étoffe qui entoure une boule de verre pleine d'eau, ce liquide se gèle. Quand on active cette évaporation au moyen du vide, on arrive à congeler du mercure placé sous la machine pneumatique dans le même vase que l'acide sulfureux. La température qu'on obtient par ce moyen est extrêmement basse, car on peut aller jusqu'à — 68.

M. Bussy s'en est servi pour liquéfier l'ammoniaque, le chlore, le cyanogène. La liquéfaction facile de l'acide sulfureux nous fait prévoir deux nouvelles propriétés de ce gaz : il ne suit pas régulièrement la loi de Mariotte, il se contracte beaucoup plus que l'air pour un même accroissement de pression.

278. **Solubilité dans l'eau.** — Il est très-soluble dans l'eau, qui en dissout environ 50 fois son volume à 15° (30).

On éprouve une grande difficulté pour préparer cette solution à l'état de pureté parfaite, parce que l'acide sulfureux absorbe immédiatement l'oxygène de l'air, quand il est en présence de l'eau, pour former de l'acide sulfurique. Il faut employer de l'eau parfaitement purgée d'air par l'ébullition et faire arriver le gaz ne contenant plus d'air, dans un flacon rempli de cette eau et retourné sur le mercure; mais lorsqu'on n'a pas besoin d'une solution d'acide sulfureux chimiquement pure, on la prépare économiquement dans l'appareil de Woulf, par la réaction de la braise sur l'acide sulfurique (*fig.* 128).

$$C + 2(SO^3, HO) = CO^2 + 2SO^2 + 2HO.$$




(Fig. 128.)

La solution contient, il est vrai, de l'acide carbonique, mais ce gaz est extrêmement peu soluble dans l'eau et ne produit pas de réaction chimique.

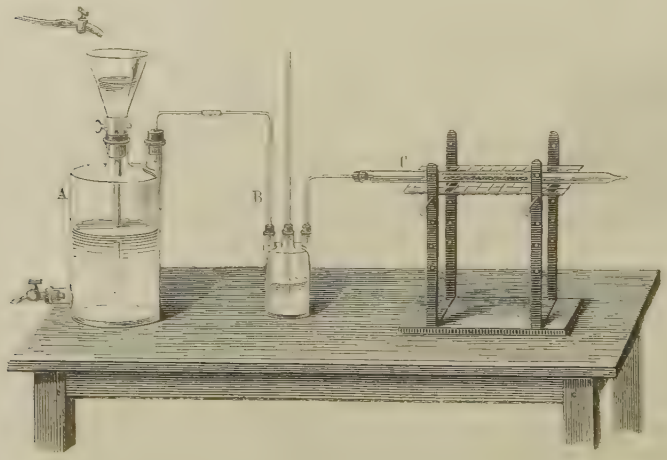
279. **Propriétés chimiques.** — L'acide sulfureux n'est pas décomposé par la chaleur; une bougie allumée s'y éteint aussitôt, et devient ensuite plus difficile à rallumer. On tire parti de cette propriété, pour l'extinction des feux de cheminées, en jetant du soufre allumé dans l'âtre, après avoir bouché la cheminée avec un drap mouillé. La suie embrasée s'éteint, parce que le

soufre, en brûlant, absorbe l'oxygène nécessaire à sa combustion et que, d'autre part, l'acide sulfureux, en passant dans la cheminée, imprègne la suie et lui enlève sa combustibilité.

L'acide sulfureux n'entretient pas la respiration. Il agit même sur elle d'une façon énergique et très-fâcheuse, comme l'a montré certainement à chacun de nous l'inhalation involontaire d'une faible partie de la petite quantité d'acide sulfureux produite, quand on enflamme une allumette chimique.

L'oxygène de l'air et l'oxygène pur sont sans action sur l'acide sulfureux, ce qui se comprend du reste, puisque l'acide sulfureux est le produit de la combustion du soufre dans l'air.

280. **Action de l'oxygène en présence des corps poreux, de l'eau, des bases.** — Il n'en est pas de même si l'on fait passer un mélange d'oxygène et d'acide sulfureux secs sur de l'éponge de platine légèrement chauffée; il se dégage, à l'extrémité de l'appareil, une épaisse fumée due à l'action de l'humidité de l'air sur l'acide sulfurique anhydre, qui a pris naissance dans ces circonstances (*fig.* 129).




(Fig. 129.)

L'eau et les bases exaltent, comme le platine spongieux, l'affinité de l'acide sulfureux par l'oxygène, et nous avons vu la

difficulté qu'on éprouvait à préparer de l'acide sulfureux pur en dissolution; sa conservation n'est possible que dans des vases absolument pleins d'eau bouillie.

Cette avidité de l'acide sulfureux pour l'oxygène, en présence de l'eau, rend compte de l'existence de l'acide sulfurique dans l'eau de pluie qui tombe dans les grands centres manufacturiers où la houille, en brûlant, dégage dans l'air de l'acide sulfureux provenant des pyrites. L'eau pluviale, à Manchester, renferme environ 1 centigramme d'acide par litre.

L'oxydation facile de l'acide sulfureux pur en présence de l'eau, est le trait saillant de son histoire.

281. **Action de l'hydrogène.** — L'hydrogène attaque l'acide sulfureux au rouge, pour donner de l'eau et du soufre. Si l'hydrogène est à l'état naissant, son action sur l'acide sulfureux a lieu à la température ordinaire, mais alors il se forme de l'acide sulfhydrique et de l'eau.

$$SO^2 + 3H = 2HO + HS.$$

Cette décomposition a lieu quand on introduit quelques gouttes d'acide sulfureux dans un appareil à hydrogène.

**Action de l'eau.** — On admet que l'acide sulfureux forme, avec l'eau, trois hydrates peu stables, qui ne peuvent pas exister au-dessus de 0°.

Leurs formules sont :

$$SO^2, 14HO$$
$$SO^2, 9HO$$
$$SO^2, HO.$$

282. **Action de l'acide azotique.** — L'acide azotique, introduit dans un flacon renfermant du gaz sulfureux sec, produit aussitôt des vapeurs rutilantes :

$$AzO^5, HO + SO^2 = AzO^4 + SO^3, HO.$$

Si l'on ajoute au mélange une quantité d'eau suffisante, l'acide hypoazotique est détruit et changé complétement en bioxyde d'azote et en acide azotique.

La préparation de l'acide sulfurique est basée sur ces réactions.

283. **Action de l'acide hypoazotique.** — L'acide hypoazotique, enfermé dans un tube scellé à la lampe avec de l'acide sulfureux liquide, réagit sur lui et fournit, outre de l'acide azoteux, un composé cristallisé dont la formule est $S^2\,Az\,O^9$.

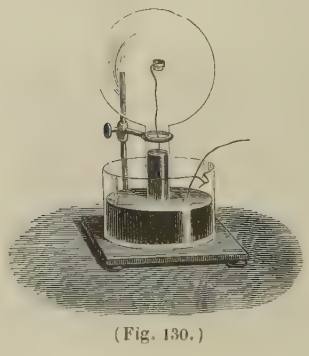
Ce corps est décomposé par l'eau, en acide sulfurique, en acide azotique et en bioxyde d'azote. Il se produit quelquefois dans les chambres de plomb, où l'on fabrique l'acide sulfurique; il s'y montre sous forme de cristaux qu'on nomme *cristaux des chambres de plomb*. Leur présence indique que la vapeur d'eau, nécessaire à la réaction, est en quantité insuffisante dans l'appareil.

284. **Action des bases.** — L'acide sulfureux rougit d'abord le tournesol bleu, puis il le décolore, en vertu d'une propriété spéciale. Les sulfites alcalins sont solubles; l'acide sulfureux est peu énergique, car ces sels bleuissent le tournesol rouge. Il existe deux séries de sels :

les sulfites neutres. $MO,\,SO^2$
les bisulfites. . . . $MO\,HO,\,2\,SO^2$.

285. **Action des matières organiques.** — L'acide sulfureux décolore plusieurs substances végétales et animales, soit parce qu'il enlève à la matière colorante une partie de l'oxygène qu'elle contient, soit parce qu'il forme avec elle une combinaison incolore.

Ce dernier cas se présente probablement dans le cas de la rose, car cette fleur, décolorée par l'acide sulfureux, reprend sa couleur quand on la traite par de l'acide sulfurique étendu qui chasse l'acide sulfureux.



(Fig. 130.)

286. **Synthèse de l'acide sulfureux.** — On remplit un ballon d'acide sulfureux sec, jusqu'à un niveau déterminé, et on y brûle du soufre placé dans une petite coupelle (*fig.* 130).

L'acide sulfureux, qui en ré-

sulte, occupe un volume un peu moindre que celui de l'oxygène; mais cette diminution, qui est excessivement faible, est due à une circonstance accidentelle, à ce que le gaz sulfureux se contracte plus que l'oxygène, parce qu'il est près de son point de liquéfaction.

Admettons que le volume soit identique après la combustion, et retranchons de :

| | |
|---|---|
| la densité de l'acide sulfureux. . | 2,234 |
| » l'oxygène. . . . | 1,106 |
| Il reste le nombre. . . . | 1,128 |

qui est sensiblement la moitié de 2,22, nombre qui représente la densité du soufre.

En conséquence : 1 volume d'acide sulfureux contient un volume d'oxygène et $\frac{1}{2}$ volume de soufre, et comme les équivalents en vapeur du soufre et de l'oxygène sont égaux à 1, les quantités en poids de soufre et d'oxygène, qui sont dans l'acide sulfureux, sont entre elles comme

8, poids d'un demi-équivalent de soufre
et 8, poids d'un équivalent d'oxygène.

L'analyse de l'acide sulfurique nous montrera que cette composition, déduite approximativement de la synthèse précédente, est rigoureusement vraie.

* 287. **Équivalent.** — Si l'on rapporte la composition de l'acide sulfureux à l'équivalent du soufre 16, on voit : 1° que sa formule est $SO^2$, puisqu'il est formé :

| | |
|---|---|
| d'un équivalent de soufre. . . . . | 16 |
| et de deux équivalents d'oxygène. | 16 |
| | 32 |

2° que cette formule correspond à 2 volumes de vapeur, puisque 2 équivalents d'oxygène représentent 2 volumes de ce gaz, et que l'acide sulfureux contient un volume d'oxygène, égal au sien; 3° que ces 2 volumes sont formés par la combinaison de 2 volumes d'oxygène et de 1 volume de soufre, condensés en deux volumes, comme le sont deux volumes d'eau, de protoxyde d'azote et d'acide hypoazotique (103).

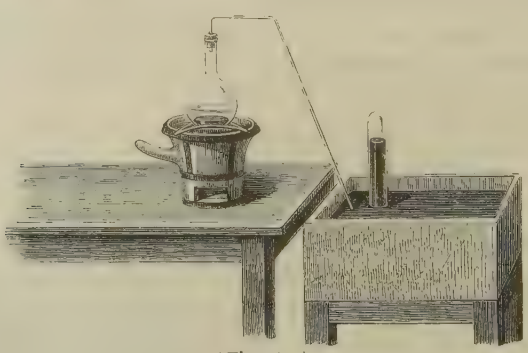
4°. *Vérification.* La formule $SO^2$ fournit 32 pour équivalent de cet acide. Sa capacité de saturation vérifie cette formule et cet équivalent : en effet, il faut employer précisément 32 d'acide sulfureux, pour former des sulfites neutres, $MO, SO^2$ (86) avec 47 de potasse contenant 39 de potassium et 8 d'oxygène, etc.

Il serait plus logique de doubler cette formule et de prendre pour équivalent $64 = S^2O^4$ (312).

288. **Préparation.** — L'acide sulfureux se produit toutes les fois qu'on brûle du soufre dans l'air; mais alors, il est toujours mélangé à de l'oxygène et de l'azote et ce moyen ne peut pas servir à le préparer à l'état de pureté.

Le principe de son extraction est toujours la désoxydation partielle de l'acide sulfurique; les agents désoxydants dont on fait usage, sont le mercure, le cuivre et le charbon. Des métaux plus oxydables, comme le fer et le zinc, ne peuvent être employés, car ils décomposeraient l'eau et fourniraient de l'hydrogène.

Quand on se propose d'obtenir l'acide sulfureux, à l'état de gaz, il convient d'employer le mercure, et il faut recueillir sur la cuve à mercure le gaz qui se dégage, parce que sa solubilité dans l'eau est considérable (*fig.* 131). On verse 30 à 40 gr. de mer-



(Fig. 131.)

cure dans un ballon, ayant une contenance de 100 à 150 centimètres cubes, et on le remplit à moitié d'acide sulfurique mo-

nohydraté. On chauffe progressivement, et quand le gaz qui se dégage, se dissout en totalité dans l'eau, on le recueille.

La réaction est exprimée par l'égalité,

$$Hg + 2(SO^3, HO) = HgO, SO^3 + 2HO + SO^2.$$

un équivalent d'acide sulfurique est décomposé et perd le tiers de son oxygène qui se porte sur un équivalent de mercure, pour former une base qui s'unit au deuxième équivalent d'acide sulfurique.

Les deux équivalents d'eau sont retenus par le grand excès d'acide sulfurique, qu'on a introduit dans le ballon précisément pour cet objet. L'attaque de l'acide sulfurique par la tournure de cuivre est moins régulière; au début, il se produit un boursouflement si considérable, que la matière déborderait, si l'on ne retirait pas à ce moment la majeure partie du charbon. Elle se calme alors et l'on peut recommencer à chauffer.

La théorie de la réaction, dans ce cas, est moins nette aussi, car il se forme, outre le sulfate de cuivre, un peu de sulfure et d'oxysulfure de cuivre. Avec le charbon, l'on obtient de l'acide sulfureux, mêlé toujours d'acide carbonique; ce corps ne peut donc pas servir quand on a besoin de gaz pur.

289. **Usages de l'acide sulfureux.** — Le blanchiment des tissus animaux, des étoffes de laine et de soie, ne peut pas être opéré par le chlore, qui est l'agent de décoloration ordinaire, parce que les matières animales sont détruites par cet agent; on se sert de l'acide sulfureux. Les principales matières sont la laine, la soie, les tissus insufflés, les cordes, et l'ichthyocolle, ou colle de poisson.

Cette opération se fait à Lyon, sur une très-grande échelle, pour le blanchiment de la soie. On suspend les écheveaux mouillés, dans des chambres en briques et on brûle du soufre, placé dans une terrine, sur le sol des chambres. Au bout de quelques heures, on retire les tissus et on les lave avec une eau alcaline, pour enlever tout l'acide qui les imprègne.

On enlève également les taches de fruit ou de vin sur les vêtements, en brûlant du soufre sous un cornet de papier qui fait l'office de cheminée; la pointe ouverte du cornet

est placée au-dessous de la tache légèrement imbibée d'eau.

On l'utilise pour muter les sirops, et l'on empêche les vins de tourner au vinaigre en brûlant une mèche soufrée dans les tonneaux.

Enfin, on en tire parti en médecine pour le traitement des maladies cutanées, la guérison des dartres, la destruction de la gale.

## ACIDE SULFURIQUE.

On le connaît à l'état anhydre et à l'état hydraté.

### ACIDE SULFURIQUE ANHYDRE.

$$SO^3 = 40$$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| S | = 40 | — 16 | — 200 | — 1$^v$ |
| $O^3$ | = 60 | — 24 | — 300 | — 3$^v$ |
| $SO^3$ | = 100 | 40 | 500 | 2$^v$ |

**Historique.** — Il a été découvert et étudié par M. Bussy.

290. **Propriétés.** — Il est en longues aiguilles, ou en houppes soyeuses et brillantes. Il fond à 18° et se volatilise vers 30°, lorsqu'on vient de le préparer; mais il se change peu à peu en une modification isomérique, qui ne fond plus qu'à 100° environ.

Sa propriété saillante est son extrême avidité pour l'eau.

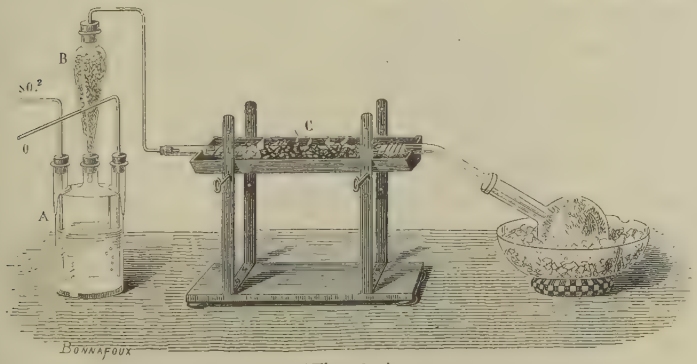
Il répand à l'air d'épaisses fumées. Elles sont dues : 1° à ce que ce corps, très-volatil, se répand immédiatement en vapeur dans l'air; ce qu'on exprime en disant qu'il a une tension de vapeur très-forte, à la température ordinaire; 2° à ce qu'il est très-avide d'eau et qu'il s'empare de l'humidité de l'air; 3° à ce qu'il forme un hydrate qui, ayant une tension de vapeur à peu près nulle, ne peut rester invisible dans l'air, mais s'y précipite sous forme de brouillard.

On a la preuve de sa grande affinité pour l'eau, en jetant de l'acide sulfurique anhydre dans l'eau. La chaleur produite est tellement grande, qu'on entend le bruit qu'occasionne dans

l'eau, l'immersion d'un corps porté au rouge. Si l'on faisait la même expérience d'une façon inverse, en jetant de l'eau dans l'acide, la température atteindrait le rouge et le vase serait brisé.

On a l'habitude de nommer ce corps l'acide anhydre, mais il ne rougit nullement le papier de tournesol sec, et si on le mouille, l'action acide est due à l'acide hydraté (310).

291. **Préparation.** — On en obtient quand on fait arriver sur de la mousse de platine, légèrement chauffée, un mélange d'oxygène et d'acide sulfureux secs : il se dégage des fumées blanches d'acide anhydre qu'on condense dans un ballon entouré de glace (*fig.* 132).



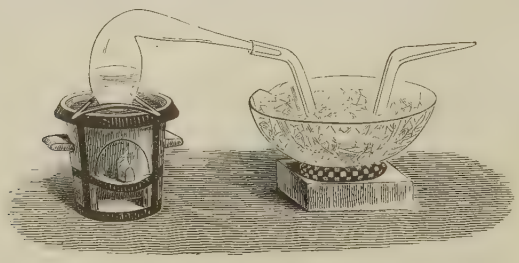

(Fig. 132.)

A, flacon dessiccateur renfermant de l'acide sulfurique. B, allonge contenant de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique. C, tube renfermant de la mousse de platine.

Mais, à ce moyen lent, on substitue le suivant : on distille un mélange d'acide sulfurique anhydre et d'acide sulfurique monohydraté, qu'on trouve dans le commerce sous les noms d'*acide sulfurique de Nordhausen*, ou d'*acide sulfurique fumant*. Les fumées, qui lui ont fait donner ce dernier nom, sont précisément dues à la volatilisation de l'acide anhydre qu'il contient, volatilisation qui a lieu vers 30°.

On chauffe l'acide fumant vers 40° ou 50°, dans une cornue en verre, adaptée sans bouchon à un tube recourbé plongeant

dans de la glace (*fig.* 133). L'acide sulfurique anhydre distille



(Fig. 133.)

seul, car l'acide monohydraté bout à 325°. Quand il ne se dégage presque plus de vapeurs, on arrête l'opération, et si l'on veut conserver les aiguilles blanches et soyeuses d'acide anhydre qui se sont condensées dans le récipient, il faut se hâter de fermer à la lampe ses deux extrémités.

Le bisulfate de potasse, ou de soude anhydre, chauffé dans une cornue en grès, fournit également de l'acide sulfurique anhydre; mais ce moyen est rarement employé, en raison de la difficulté qu'on éprouve à chasser toute l'eau de ces bisulfates, et surtout en raison de la température élevée qui est nécessaire et à laquelle l'acide sulfurique se détruit en partie.

$$Na\,O\,2\,(S\,O^3) = Na\,O, S\,O^3 + S\,O^3.$$

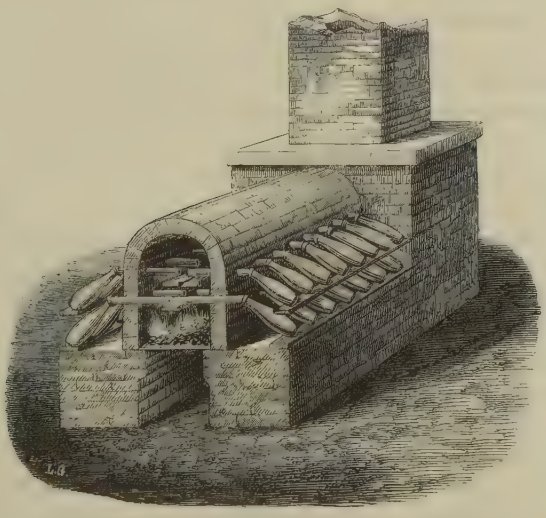
### ACIDE SULFURIQUE FUMANT OU DE NORDHAUSEN.

292. On désigne cet acide sous ce dernier nom, parce qu'à l'origine, on le préparait dans les environs de Nordhausen, en Saxe. C'est un mélange qui se rapproche, pour sa constitution, d'un semi-hydrate d'acide sulfurique $H\,O, 2\,S\,O^3$ (307). Il est liquide, brun, oléagineux, fumant. On s'en sert, presque exclusivement, pour effectuer la dissolution de l'indigo; il est préféré à l'acide monohydraté, malgré la différence du prix (1 fr. 40 au lieu de 0 fr. 20), parce que l'indigo ne se dissout bien que dans un acide très-concentré, et surtout parce que cet acide ne peut pas contenir de produits nitreux qui jaunissent l'indigo.

Voici comment M. Peligot a vu préparer cet acide en Bohême. On grille la pyrite $Fe\,S^2$ à l'air, on lessive le sulfate de fer, $Fe\,O,\,SO^3$, qui résulte de cette oxydation et on le fait cristalliser.

Les eaux mères, qui ont commencé à se peroxyder pendant cette opération, sont évaporées à sec en présence de l'air; ce qui change le sulfate de protoxyde de fer en sous-sulfate de peroxyde.

On dessèche ce sel jusqu'à ce qu'il commence à répandre des fumées blanches d'acide sulfurique, et on l'introduit dans des tubes en terre, placés horizontalement les uns à côté des autres, dans un fourneau de galère (*fig.* 134).



(Fig. 134.)

Le sulfate se détruit et dégage un mélange d'acide anhydre et d'acide monohydraté, parce que la déshydratation du sel n'est pas complète. Cet acide est recueilli dans des tubes en terre inclinés, placés en dehors du fourneau.

Il reste dans les cornues du peroxyde de fer $Fe^2\,O^3$.

## ACIDE SULFURIQUE MONOHYDRATÉ.

**Historique.** — On attribue la découverte de ce corps à Basile Valentin, qui vivait au quinzième siècle, mais il en était déjà question au dixième siècle, et Albert le Grand le décrit, d'une façon non douteuse, sous le nom de *soufre des philosophes*. On le désigna longtemps par le nom *d'huile de vitriol*, parce qu'il coule comme une huile, et qu'on l'obtenait par la calcination du sulfate de fer, nommé le *vitriol vert*.

### FABRICATION.

293. **Principe.** — Le principe de cette fabrication est l'union de l'oxygène de l'air à l'acide sulfureux.

Elle est exécutée avec tant de précision aujourd'hui, qu'on obtient sensiblement le rendement théorique. Comme, en définitive, l'oxygène et l'eau qui s'ajoutent au soufre sont sans valeur, l'acide sulfurique coûte moins, à poids égal, que le soufre, car on a 100 kilogr. d'acide sulfurique monohydraté délayé dans l'eau pour 9 francs, bien 1 kilogr. pour 9 centimes.

Nous avons vu, dans l'étude de l'acide sulfureux, que ce dernier corps absorbait l'oxygène en présence de l'eau; mais comme cette action serait trop lente, on se sert d'un intermédiaire qui, puisant l'oxygène dans l'air, le cède à l'acide sulfureux; cet intermédiaire est l'acide azotique.

Tous les éléments de la réaction nous sont connus.

1° Le soufre chauffé à l'air se change en acide sulfureux.

2° L'acide sulfureux décompose l'acide azotique et se transforme en acide sulfurique,

$$SO^2 + AzO^5, HO = SO^3, HO + AzO^4.$$

3° L'acide hypoazotique, en contact avec une quantité d'eau suffisante, fournit de l'acide azotique et du bioxyde d'azote,

$$3\,(AzO^4) + 2\,HO = 2\,(AzO^5\,HO) + AzO^2.$$

4° Le bioxyde d'azote, en présence de l'air, régénère l'acide hypoazotique,

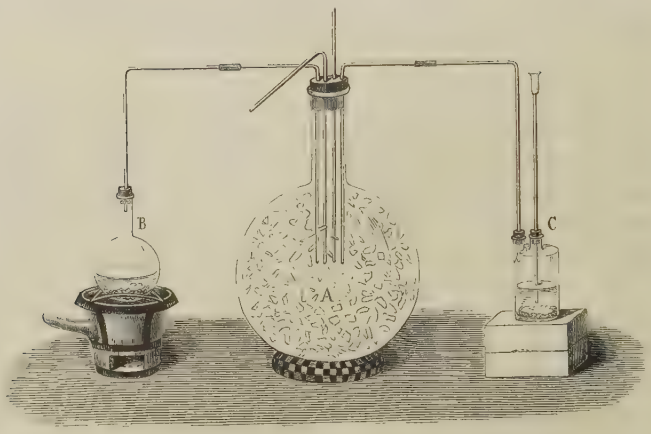
$$AzO^2 + O^2 = AzO^4.$$

Comme l'acide hypoazotique reproduit l'acide azotique sous l'influence de l'eau, il en résulte qu'une quantité définie d'acide azotique, introduite une première fois dans le roulement de cette fabrication, est susceptible de transformer en acide sulfurique une quantité indéfinie d'acide sulfureux.

294. — **Perte d'acide hypoazotique.** — Ce gaz ne doit pas se perdre, théoriquement parlant; mais comme il faut, pour que les réactions marchent régulièrement, qu'il y ait un tirage considérable dans l'appareil, ce tirage entraîne sans cesse de l'acide hypoazotique par la cheminée de l'usine, et l'on est obligé de remplacer sans cesse, par du nouvel acide azotique, les composés oxygénés de l'azote qui échappent à la réaction. L'acide nitrique ayant une valeur considérable par rapport à celle de l'acide sulfurique, la grande préoccupation du fabricant est de laisser perdre le moins possible d'acide azotique; on a fait de tels progrès dans cette voie que la consommation de cet acide, qui était autrefois de 10 kilog. par cent kilog. de soufre, a été successivement abaissée à 8, 6, 5 kilog. et est aujourd'hui réduite à 2 $\frac{1}{2}$ ou 3 kilog. environ.

La perte de l'acide hypoazotique n'est pas seulement due à l'entraînement dans la cheminée d'appel; lorsque la quantité de vapeur d'eau qui circule dans les appareils est trop faible, il se forme une combinaison, $S^2AzO^9$, qui est dissoute par l'acide sulfurique.

295. **Production de l'acide sulfurique dans les laboratoires.** — On met en évidence la formation de l'acide sulfurique, et en même temps les réactions qui lui donnent naissance par l'appareil suivant (*fig.* 135), dans lequel on produit en petit les réactions qui se passent en grand dans la fabrication. Cet appareil permet également d'obtenir les *cristaux des chambres de plomb*, dont nous avons parlé (283), cristaux qu'autrefois on croyait à tort être l'origine de la formation de l'acide sulfurique.




(Fig. 135.)

A, ballon de 15 à 20 litres dans lequel pénètrent quatre tubes,
C, vase producteur du bioxyde d'azote,
B, » » d'acide sulfureux,

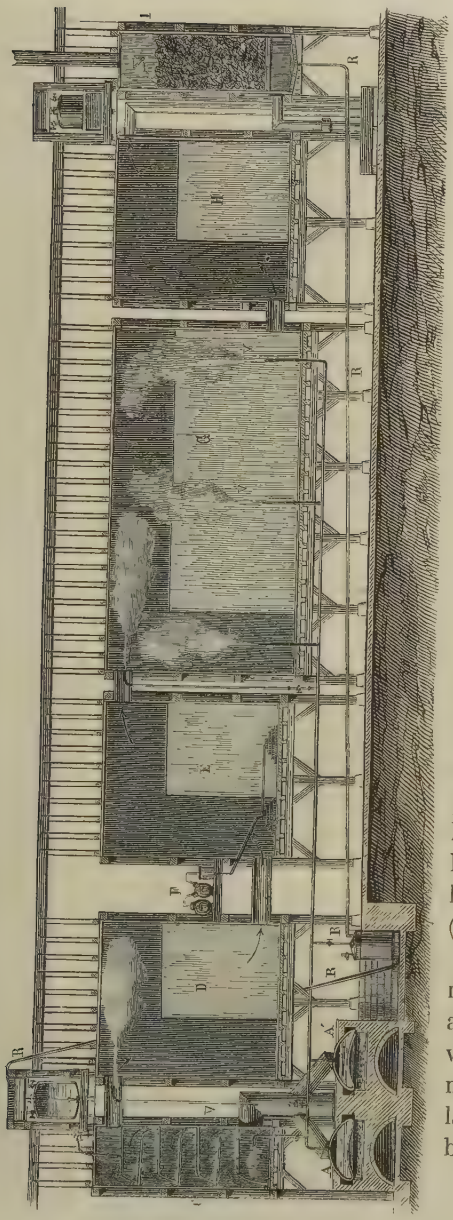
On peut envoyer dans le ballon de la vapeur d'eau et de l'air par les autres tubes.

On commence par diriger de l'acide sulfureux, pendant une demi-heure, dans le ballon où l'on a versé 8 à 10 cent. cub. d'eau.

Au bout de ce temps, on dégage rapidement du bioxyde d'azote et on insuffle sept ou huit fois de l'air. On voit aussitôt des vapeurs rutilantes d'acide hypoazotique colorer le ballon; elles disparaissent, si l'on ne continue pas l'insufflation de l'air; elles reparaissent si l'air afflue, etc.

Le ballon s'échauffe par suite de la réaction; on le refroidit au moyen d'une éponge mouillée, et l'on ne tarde pas à voir une foule de cristaux du corps $S^2 Az O^9$, tapisser les parois du vase.

Si, à ce moment, on envoie dans le ballon un courant rapide de vapeur d'eau, ces cristaux disparaissent et dégagent dans leur décomposition une quantité d'acide hypoazotique, telle que toute l'atmosphère devient orangée. Ces




cristaux sont donc l'indice d'une préparation qui marche mal, parce que l'eau arrive en quantité insuffisante. On évitera leur formation, dans la fabrication, en ayant soin d'injecter sans cesse de la vapeur d'eau dans les chambres.

296. **Dispositions de l'appareil des arts.** — Il y a cent quatre-vingts ans, la fabrication s'opérait dans une longue série de ballons en verre, où l'on enflammait successivement un mélange de soufre et de nitre. Aujourd'hui, l'on se sert d'immenses chambres en plomb, dont la forme, la grandeur, le nombre varient avec le local dont on dispose (*fig.* 136).

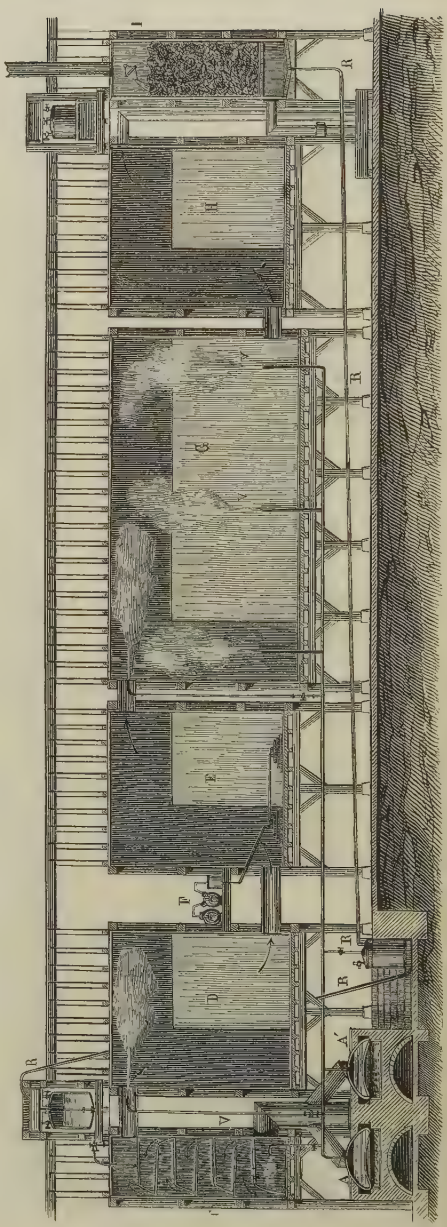
La disposition généralement employée autrefois était la suivante : AA′ deux fourneaux accouplés, sur la sole desquels on brûle du soufre. La

chaleur considérable qui résulte de cette combustion est utilisée pour le chauffage de deux chaudières, qui envoient de la vapeur dans toutes les chambres, par le moyen des tubes v, v, v, etc.

L'air et l'acide sulfureux entrent dans une première caisse C, contenant des tablettes en plomb sur lesquelles tombe de l'acide sulfurique chargé de produits nitreux dont nous indiquerons plus loin la provenance. Quelquefois, cette chambre est remplie de coke, qui favorise le mélange du gaz et de l'acide nitreux disséminé dans l'acide sulfurique.

D, chambre en plomb, nommée le *dénitrificateur*, parce que les vapeurs nitreuses, venant de la caisse C, mêlées d'air et d'acide sulfurique, réagissent en présence de l'eau.

E, chambre, où un



mince filet d'acide nitrique, venant des *touries* F tombe sans cesse en cascade sur des étagères en briques.

G, grande chambre où se passe la majeure partie de la réaction; son sol est plus bas que celui des autres chambres, de sorte que tout l'acide formé s'y accumule. La réaction y est très-vive; les parois s'échauffent, et si l'on emmenait les gaz immédiatement dans l'atmosphère, il y aurait une perte considérable de vapeurs nitreuses et même d'acide sulfurique en suspension dans l'air.

H, chambre en plomb où le refroidissement des gaz a lieu et où leur réaction se continue; il n'arrive pas de vapeur d'eau dans celle-ci.

On dispose quelquefois, à la suite, une caisse fermée où se condense beaucoup de liquide acide.

I, caisse remplie de coke sur laquelle tombe de l'acide sulfurique à 62° ou 64°, dans le but d'absorber l'acide hypoazotique qui n'a pas réagi. Cet acide, saturé de vapeurs nitreuses, est envoyé ensuite dans la caisse C par le tube R.R.R.

297. **Modifications récentes.** — 1° Dans l'appareil précédent, l'acide azotique arrive, à l'état liquide, dans la chambre E et se mêle difficilement à l'air, à l'eau et à l'acide sulfureux qui sont à l'état gazeux dans l'appareil; une partie de cet acide disparaît dans l'acide sulfurique déjà condensé sur le sol de la chambre et ne produit aucun effet utile. On évite cet inconvénient en plaçant, dans les fours à soufre, des terrines en fonte contenant un mélange de nitrate de soude et d'acide sulfurique, mélange qui dégage de l'acide nitrique et des vapeurs nitreuses qui sont entraînées à l'état de gaz dans le torrent de la circulation.

On réalise, par ce moyen, une très-grande économie, parce que le prix de l'acide nitrique est notablement élevé par les frais que cause sa condensation dans les bonbonnes.

2° Un perfectionnement très-important est le remplacement, à peu près général, du soufre par la pyrite de fer qui, chauffée dans le four en présence d'un courant d'air très-vif, dégage la majeure partie du soufre qu'elle renferme. C'est à l'emploi de la pyrite dans cette fabrication, que nous devons la découverte du sélénium par Berzélius et celle du thallium, que vient d'opé-

rer récemment M. Crookes. La pyrite renferme d'ordinaire si peu de ces substances, qu'il serait impossible de les en retirer; mais, par suite de la fabrication continue de l'acide sulfurique, ces quantités infiniment petites s'accumulent dans la première chambre et finissent par s'y trouver à doses très-notables.

3° La disposition précédente des chambres est loin d'être nécessaire et générale; on ne la rencontre même plus guère aujourd'hui. Dans plusieurs fabriques récentes, on n'interpose entre le dénitrificateur d'entrée et le dénitrificateur de sortie, qu'une seule et très-grande chambre en plomb, séparée en trois compartiments par deux feuilles de plomb.

4° Enfin, on a remarqué que la réaction s'opérait beaucoup mieux, lorsqu'au lieu de faire arriver dans le premier dénitrificateur un mélange de gaz porté à la haute température qu'il possède en sortant des fours à soufre, on le refroidissait, en le faisant passer dans un conduit entouré d'eau froide.

298. **Concentration.** — L'acide recueilli dans les chambres de plomb est loin d'être assez concentré pour les besoins de l'industrie. Il marque 50° à l'aréomètre de Baumé; on le concentre dans de larges bassines en plomb, jusqu'à ce qu'il marque 60°, et comme à ce degré de concentration il attaque le plomb, on le décante dans des alambics en platine, qui ont une valeur de 20 à 30,000 francs, et dans lesquels s'achève la concentration. Dans ces alambics, on ne distille pas l'acide sulfurique lui-même, mais on enlève par distillation l'eau qu'il contient en excès, et on retire au moyen d'un siphon l'acide concentré restant dans la cucurbite. Il marque 66° à l'aréomètre : c'est l'acide sulfurique monohydraté des arts. Ces appareils, en raison de leur prix élevé, des réparations qu'ils exigent parce qu'ils se percent assez souvent, augmentent considérablement le prix de l'acide sulfurique; d'où il résulte qu'on a 100 kilog. d'acide sulfurique anhydre délayé dans l'eau de telle façon qu'ils marquent 50°, pour un prix beaucoup moindre que 100 kilog. d'acide sulfurique anhydre à l'état d'acide à 66°.

299. **Impuretés de cet acide. Purification.** — Cet acide renferme souvent 3 p. 100 d'impuretés, qui sont : du sulfate de

plomb, des vapeurs nitreuses, et de l'acide arsénique si l'on a employé les pyrites.

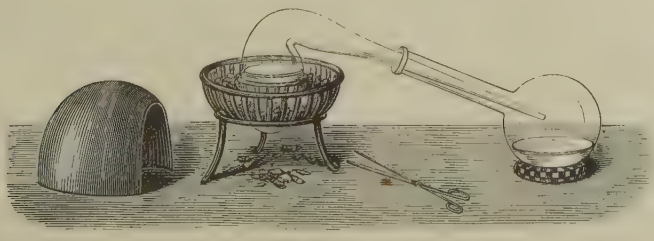
On reconnaît le sulfate de plomb en étendant d'eau l'acide sulfurique; ce sel se précipite. On l'enlève complétement par un courant de gaz sulfhydrique, qui fournit du sulfure de plomb noir insoluble; s'il y a de l'arsenic, le sulfure produit est d'une teinte jaunâtre.

On constate la présence de l'arsenic au moyen de l'appareil de Marsh, et celle des composés nitreux, en introduisant dans l'acide un peu de sulfate de fer pilé, qui prend une teinte rose ou brune.

On se débarrassera des produits nitreux, par une distillation avec un gramme ou deux de sulfate d'ammoniaque, qui se décompose et réduit les composés nitreux à l'état d'azote et d'eau :

$$AzH^3HO, SO^3 + AzO^3 = 2Az + SO^3\,4HO.$$

Le plus souvent, on enlève l'arsenic en distillant l'acide avec du sulfure de barium, qui forme du sulfate de baryte et du sulfure d'arsenic insolubles. Mais il est préférable d'agir de la façon suivante : on étend l'acide de deux fois son volume d'eau, et on y dirige un courant d'acide sulfhydrique, pour changer le plomb et l'arsenic en sulfures de plomb et d'arsenic; on laisse déposer ces sulfures pendant 10 à 12 heures; on décante l'acide et on le distille, en rejetant les premières portions distillées, qui contiennent l'eau et l'acide sulfhydrique. La distillation de l'acide sulfurique présente une certaine difficulté et même un certain danger, en raison de la grande densité de ce corps, de sa viscosité, et de son adhérence pour le verre (*fig.* 137).



(Fig. 137.)

(Fig. 137.)

Quand on chauffe par le fond, la couche inférieure ne se vaporise qu'autant que ses vapeurs ont acquis une tension notablement supérieure à celle de l'atmosphère. Une fois détachées elles soulèvent brusquement le liquide qu'elles traversent ; celui-ci retombe violemment sur le fond, ce qui amène des chocs qui peuvent causer la rupture de l'appareil et l'immersion dans le voisinage du liquide corrosif et bouillant qu'il renferme.

On évite ces soubresauts en distillant l'acide au moyen d'une grille circulaire. On place la cornue dans le compartiment du milieu, et le charbon allumé dans la partie annulaire extérieure ; pour éviter le refroidissement qui provient de l'air, on recouvre la cornue d'une enveloppe en tôle.

Si l'on ne possède pas cet appareil, on peut distiller l'acide sulfurique sans danger, dans une cornue d'un à deux litres, en plaçant dans l'acide quelques fils de platine ou quelques fragments de pierre ponce calcinée.

300. **Propriétés physiques de l'acide des arts.** — L'acide obtenu dans les chambres de plomb et concentré par distillation, se nomme quelquefois l'acide *normal*, l'acide *anglais*. Il est incolore et il coule comme de l'huile ; sa densité est 1,843. Son point d'ébullition est à 325°. Son point de solidification se trouve à — 34° au-dessous de 0°. Il ne répand pas de vapeurs à la température ordinaire.

### ACIDE SULFURIQUE MONOHYDRATÉ PUR.

$$SO^3, HO = 49.$$

301. **Propriétés physiques.** — M. de Marignac, reprenant des expériences de Gay-Lussac, a reconnu que l'acide des arts pu-

rifié renferme un douzième d'équivalent d'eau de plus que ne le comporte la formule précédente. L'acide sulfurique, exactement monohydraté, s'obtient en ajoutant une très-petite quantité d'acide anhydre à de l'acide sulfurique normal refroidi au-dessous de 0°; on obtient des cristaux que l'on égoutte. Il se produit aussi en congelant l'acide normal à plusieurs reprises et à des températures de plus en plus basses. Ce monohydrate a une densité un peu supérieure à celle de l'acide normal. Il se solidifie à 10°,5; il bout à 338°.

**Propriétés chimiques. Action de la chaleur.** — Quand on dirige la vapeur d'acide sulfurique dans un tube porté au rouge, elle se décompose en 1 volume d'oxygène et en 2 volumes d'acide sulfureux.

302. **Action des principaux corps.** — Si cette vapeur est mêlée à un excès d'hydrogène, on obtient de l'eau et du soufre. Il se forme, dans ce cas, du sulfure d'hydrogène; mais il est détruit par la chaleur. Le phosphore, le carbone, les métaux oxydables directement, mais incapables de décomposer l'eau pour s'emparer de son oxygène, et la plupart des corps avides d'oxygène, ramènent, en s'oxydant, l'acide sulfurique à l'état d'acide sulfureux.

L'or, le platine, et les métaux qui l'accompagnent, sont sans action sur lui; les métaux très-oxydables, le zinc, le fer, décomposent l'eau en sa présence et se changent en sulfates (Préparation de l'hydrogène).

303. **Acidité de ce composé.** — C'est le plus énergique des acides connus : étendu de 1000 fois son volume d'eau, il communique encore à la teinture de tournesol la nuance *pelure d'oignon* qui caractérise les acides forts. Cette acidité considérable disparaît lorsqu'on abaisse la température vers — 40°.

L'acide sulfurique, en raison de sa fixité, décompose les carbonates, les chlorures et les azotates (préparation de l'acide carbonique, chlorhydrique, azotique), mais les sulfates sont détruits par les acides phosphorique, borique, silicique, plus fixes que lui.

304. **Son avidité pour l'eau.** — Outre son extrême acidité qui est le trait saillant de son histoire, il possède une avidité très-considérable pour l'eau, dont on tire sans cesse parti pour opérer

la dessiccation des gaz. Lorsqu'on mêle l'acide sulfurique avec l'eau, il y a un dégagement de chaleur tel, que l'eau sera portée a plus de 100°, si l'on emploie 4 parties d'acide pour une seule partie d'eau. Ce mélange doit être fait avec lenteur et en versant l'acide dans l'eau, car si l'on versait l'eau dans l'acide, l'eau entrerait rapidement en vapeur et projetterait de l'acide sur l'opérateur. En versant l'acide dans l'eau, l'on n'a pas cet inconvénient à redouter, parce que la masse d'eau refroidit l'acide, qui arrive peu à peu et qui d'ailleurs se rend au fond du vase, en raison de sa grande densité.

Quand on remplace l'eau liquide par de la glace, elle fond immédiatement.

Deux phénomènes se produisent alors : si l'on emploie 4 parties de glace pilée, ou mieux de neige et 1 partie d'acide, la température du liquide, après la fonte de la glace, sera de — 16° à — 20°, parce que la glace absorbe, pour se fondre, une quantité de chaleur considérable qu'elle a prise au mélange. Quand on mêle, au contraire, 4 parties d'acide et 1 partie de glace, la température s'élève à + 90°. La glace, pour fondre, a absorbé de la chaleur comme dans le cas précédent, mais comme cette quantité est faible, le refroidissement a été moins intense que la chaleur produite par la combinaison.

Un morceau de bois, une allumette, noircissent quand on les plonge dans l'acide sulfurique, parce que l'oxygène et l'hydrogène qui entrent dans la composition de ces corps s'unissent à l'état d'eau pour se combiner à l'acide, et que le charbon qu'elles contiennent également est mis en liberté. Si cet acide noircit lorsqu'on l'abandonne à l'air, c'est parce qu'il décompose de la même façon les poussières organiques qui y flottent sans cesse. Cette combinaison explique encore la sensation de chaleur qu'on éprouve lorsqu'il en tombe une goutte sur la peau, et l'énergique corrosion qui en résulte.

305. **Acide bihydraté,** $SO^3\ 2\,HO$. — Quand on ajoute un équivalent d'eau à un équivalent d'acide sulfurique monohydraté, on forme un hydrate défini, $SO^3\ 2\,HO$, car lorsqu'on le réfroidit vers 0°, il cristallise en prismes hexagonaux, incolores, dont la fusion a lieu d'une façon constante à + 8°,5.

306. **Acide trihydraté,** $SO^3\,3\,HO$. — On admet également l'existence d'un hydrate, $SO^3\,3\,HO$, parce que l'acide sulfurique, en se mêlant à l'eau, produit toujours une contraction, et que le maximum de contraction a lieu lorsque l'acide et l'eau sont dans le rapport de 1 à 3.

307. **Acide semihydraté,** $2(SO^3)HO$. — Enfin, lorsqu'on abaisse vers 0° la température de l'acide sulfurique de Nordhausen, il se forme d'une façon constante de petits cristaux incolores, qui, débarrassés de l'acide liquide, fondent régulièrement à 35°; on les considère comme formés par un quatrième hydrate.

* 308. **L'hydrate $SO^3\,HO$ est le véritable acide sulfurique.** — Lorsqu'on examine les propriétés de ces quatre hydrates, on voit immédiatement qu'il y a une grande différence entre l'acide $SO^3\,HO$ et les autres :

1° Ces derniers n'ont qu'une existence éphémère, et sont ramenés très-facilement à l'état d'acide sulfurique monohydraté; celui-ci jouit au contraire d'une stabilité considérable et ne perd son eau qu'à la température du rouge. L'eau qui entre dans ce dernier composé est donc beaucoup plus fortement retenue que celle qui se trouve en plus dans les trois autres.

2° Quand on fait réagir une base sur un de ces hydrates, cette base s'unit à l'acide sulfurique, mais, quel que soit l'hydrate employé, un *seul* équivalent d'eau est remplacé par la base, vis-à-vis de $SO^3$ et les autres sont éliminés sans substitution d'une quantité équivalente de base. Cette eau entre donc dans la molécule sulfurique à un autre état que les autres : c'est de l'eau qui joue le rôle de base, dans l'acide, $HO, SO^3$, au même titre que la potasse joue le rôle de base dans le sulfate de potasse, $KO, SO^3$.

3° L'acide sulfurique anhydre ne possède pas les caractères des acides. En effet, il ne rougit pas le tournesol et il ne s'unit pas aux bases anhydres; pour que les sulfates prennent naissance, il faut que l'eau intervienne, et comme un seul équivalent est nécessaire, il en résulte que le *véritable* acide sulfurique est l'acide monohydraté.

* 309. **Remarques sur les acides anhydres.** — Ce que nous venons de dire de l'acide sulfurique anhydre s'applique d'une

façon aussi juste à l'acide azotique anhydre, $AzO^5$, à l'acide hypoazotique, $AzO^4$, etc.

Le premier de ces corps ne jouit des propriétés acides que lorsque l'on fait intervenir l'eau, et le second, qui est incapable de former des combinaisons avec l'eau, n'est pas un acide distinct, car il ne sature pas les bases.

On commence à peindre ces faits, dans le langage chimique, en donnant d'une façon générale le nom d'*anhydrides* aux acides anhydres; les composés dont il vient d'être question sont appelés dans ce système : l'anhydride *sulfurique;* l'anhydride *azotique;* l'*hypoazotide*, ou l'anhydride *hypoazotique.*

* 310. **Un corps acide est hydrogéné. Remarques sur la théorie unitaire.** — Avant les travaux de Davy, le rôle de l'hydrogène dans la formation des acides n'avait pas été remarqué, et l'on attribuait à l'oxygène le pouvoir acidifiant, témoin son nom. Davy conclut de ses recherches sur le chlore et sur l'acide chlorhydrique : 1° qu'il y avait des acides ne renfermant pas d'oxygène; 2° que l'hydrogène était un élément nécessaire à un acide quelconque.

Cette théorie, point de départ de la théorie unitaire, est admise en principe, mais elle n'est pas encore appliquée à l'enseignement, quoiqu'elle se prête, d'une façon bien plus simple que la théorie dualistique, à l'explication des réactions au moyen desquelles on forme les sels.

Quand on fait réagir un hydracide ou un oxacide sur une même base, on obtient, dans l'un et l'autre cas, des corps comparables, doués des mêmes propriétés. Ainsi, l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique donnent, en réagissant sur la potasse, deux composés qui ont les mêmes caractères généraux, le chlorure de sodium et le sulfate de potasse, et cependant on explique ces réactions d'une façon différente. On dit, dans le premier cas : que l'acide chlorhydrique perd un équivalent d'hydrogène et que cet hydrogène est remplacé par du potassium,

$$HCl + KO = KCl + HO,$$

tandis que, dans le second cas, on admet que la potasse prend l'acide sulfurique et chasse l'eau,

$$SO^3HO + KO = KO, SO^3 + HO.$$

Il serait beaucoup plus simple de dire que, dans le second cas, comme dans le premier, un équivalent de potassium a pris la place d'un équivalent d'hydrogène,

$$HSO^4 + KO = KSO^4 + HO.$$

L'expérience n'apprend pas autre chose que cela. Cette explication, jointe à ce que nous avons dit plus haut sur la nécessité d'introduire un équivalent d'eau dans l'acide sulfurique, pour en faire un acide dans le sens vrai de ce mot, montre donc que le chimiste unitaire, en représentant l'acide dit *monohydraté* par la formule $HSO^4$, explique les phénomènes d'une façon plus générale et, en même temps, plus exacte que le chimiste qui, fidèle aux règles du dualisme, lui attribue la formule $KOSO^3$.

*311. **Remarques sur les sulfates : il n'y en a qu'une classe.** — L'acide sulfurique ne fournit le plus souvent, avec les bases, qu'une seule série de sels : ce sont les sulfates neutres, dans lesquels le rapport de l'oxygène de l'acide à l'oxygène de la base est de 3 : 1. Il donne avec quelques bases, avec les alcalis surtout, d'autres sels dans lesquels il entre une proportion d'acide sulfurique double de la précédente, pour la même quantité de base proprement dite. On les appelle les *bisulfates*, mais leur analyse montre qu'ils renferment un équivalent d'eau, de telle sorte que le bisulfate de potasse, par exemple, a pour formule, $KOHO, 2SO^3$.

Lorsqu'on chauffe ce sel, on ne parvient à en chasser l'eau qu'à une température très-élevée, bien supérieure à celle de 100°. Cette eau entre donc dans sa constitution et, par suite, il n'est pas plus un bisulfate que le sulfate neutre $KO, SO^3$; car s'il renferme deux fois plus d'acide que ce dernier, il renferme aussi deux fois plus de base : 1° un équivalent de base (potasse); 2° un équivalent de base (eau).

* 312. **Acides monobasiques. Acides bibasiques.** — Si l'on compare l'acide sulfurique à l'acide azotique, on voit tout de suite que ces deux acides se comportent d'une façon différente avec les bases.

L'acide azotique ne fournit avec une même base (la potasse) qu'un seul sel :

$$KO, AzO^5.$$

L'acide sulfurique en donne deux :

$$KO, SO^3$$
$$KOHO, 2SO^3.$$

On commence à exprimer cette différence, dans le langage, en disant que l'acide azotique est monobasique et que l'acide sulfurique est bibasique.

Puisque l'acide sulfurique est bibasique, il serait logique de retracer cette propriété dans sa formule. $KO, AzO^5$ est la formule rationnelle de l'azotate de potasse, parce que l'acide azotique est monobasique; mais $KO, SO^3$ n'est pas la formule rationnelle du sulfate de potasse, parce qu'elle ne rappelle pas la bibasicité de l'acide sulfurique, qu'elle le confond au contraire avec l'acide azotique, au point de vue de sa basicité : il conviendrait d'écrire la formule du sulfate neutre de potasse,

$$2KO, S^2O^6.$$

Elle serait alors comparable à celle du bisulfate de potasse,

$$KOHO, S^2O^6.$$

Ces sels diffèrent seulement par ce fait que la moitié de la potasse du premier a été remplacée par de l'eau dans le second : or les formules,

$$2KO, S^2O^6$$
$$KOHO, S^2O^6$$

rendent cette différence extrêmement saillante.

La formule de l'acide sulfurique devient alors $S^2O^6\,2HO$, celle de l'acide azotique étant $AzO^5\,HO$.

A la seule inspection de ces formules, on voit : que le premier de ces acides est bibasique, que le second est monobasique; c'est-à-dire que le premier est susceptible de fournir avec une même base deux classes de sels, tandis que le second n'en donne qu'une seule.

* 313. **Conclusions.** — En résumé, on peut distinguer des

acides monobasiques et des acides bibasiques; les premiers sont caractérisés par ce fait qu'ils ne donnent qu'une seule classe de sels avec une même base :

Exemple : l'acide azotique $AzO^5HO$ ne donne que l'azotate de potasse $KO, AzO^5$.

Les seconds se reconnaissent à ce qu'ils donnent, avec une même base, deux classes de sels. Témoin l'acide sulfurique, $SO^3HO$.

Il fournit,

le sulfate neutre. . . . $KO, SO^3$
et le bisulfate. . . . $KOHO, 2SO^3$

Il serait préférable de remplacer ces formules par les suivantes :

Acide sulfurique. . . . . $2HOS^2O^6$
Sulfate neutre de potasse. . . . $2KO, S^2O^6$
Bisulfate de potasse. . . . . $KOHO, S^2O^6$.

L'équivalent d'un acide bibasique est alors la quantité de cet acide qui sature deux équivalents de base (89).

2° Comme les acides anhydres ne sont pas à proprement parler des acides; comme l'hydrogène est l'élément indispensable à l'existence d'un acide quelconque; comme enfin un sel se forme par la substitution d'un métal à l'hydrogène, il serait beaucoup plus logique de remplacer

les formules $AzO^5HO - AzO^5KO$
par les formules $AzO^6H - AzO^6K$.

et les formules $2HO, S^2O^6 - 2KO, S^2O^6 - KOHO, S^2O^6$
par les formules $H^2S^2O^8 - K^2S^2O^8 - KH, S^2O^8$.

Dans un acide monobasique il n'y a qu'un seul équivalent d'hydrogène *basique.*

Dans un acide bibasique il y a deux équivalents d'hydrogène *basique.*

314. **Manière de reconnaître l'acide sulfurique.** — On verse dans la liqueur un sel de baryte dissous; il se forme un précipité blanc qui doit rester insoluble dans un excès d'eau, d'acide nitrique ou d'acide chlorhydrique.

Si l'on veut essayer ainsi de l'acide sulfurique concentré, il faut d'abord l'étendre avec de l'eau distillée, parce que les sels de baryte sont peu solubles dans les acides.

* 315. **Composition de l'acide sulfurique.** — Un moyen très-simple se présente naturellement à l'esprit : traiter un poids déterminé de soufre par l'acide azotique et peser l'acide sulfurique produit à l'état de sulfate de baryte ou de plomb. Mais ce procédé est presque impossible à réaliser parce que, l'attaque étant très-lente, il faut ajouter plusieurs fois de l'acide azotique et le faire bouillir avec le soufre; or, les vapeurs d'acide azotique entraînent des proportions considérables d'acide sulfurique qu'il est difficile de condenser, parce qu'on ne peut pas employer un appareil distillatoire muni de bouchons, à cause de l'action corrosive des acides sur le liége.

1re *Détermination.* On prend une quantité déterminée de plomb, on la dissout dans l'acide azotique et on calcine au rouge vif l'azotate obtenu : il en résulte du protoxyde de plomb, Pb O (216) qu'on pèse.

2e *Détermination.* On dissout de même un poids déterminé de plomb dans l'acide azotique, on ajoute un excès d'acide sulfurique à la dissolution, on évapore lentement le produit, on calcine le résidu et l'on obtient du sulfate de plomb, Pb O, $SO^3$, qu'on pèse.

La différence entre ce poids et le poids de protoxyde de plomb qu'il renferme, fournit la quantité d'acide sulfurique qui sature cet oxyde, c'est-à-dire son *équivalent.*

3e *Détermination.* Pour trouver le rapport de l'oxygène et du soufre dans l'*équivalent* de l'acide sulfurique, on peut avoir recours au sulfure de plomb Pb S, qu'on trouve dans la nature à l'état de pureté et qui est connu des minéralogistes sous le nom de *galène.*

A cet effet, on attaque par un excès d'acide azotique, une petite quantité de cette matière réduite en poudre fine et pesée avec soin.

Ce sulfure se change en sulfate de plomb Pb O, $SO^3$. On reconnaît que l'oxydation est complète quand la poudre, qui était brune, est devenue tout à fait blanche; on évapore à sec, on

calcine et on pèse le sulfate. De son poids, comparé à celui du *soufre* renfermé dans la galène, on déduit la quantité d'oxygène qui est dans l'acide du sulfate de plomb et par suite dans l'équivalent de l'acide sulfurique.

Nous allons faire mieux saisir ce mode de détermination, un peu long et abstrait, en l'appliquant aux équivalents.

1re *Détermination.* Prenons 103.5 de plomb, équivalent de ce métal (216), c'est-à-dire la quantité de ce métal qui s'unit à 8 d'oxygène pour former le protoxyde ; nous obtiendrons, par calcination du nitrate de plomb formé, 111,5 de cet oxyde.

Ces 111,5 sont l'équivalent du protoxyde de plomb.

2e *Détermination.* Ces 111,5 de protoxyde de plomb fournissent, après le traitement à l'acide sulfurique et la calcination, 151,5 de sulfate de plomb, Pb O, S $O^3$.

Donc

151,5—111,5 ou 40,

représentent l'*equivalent* de l'acide sulfurique.

3e *Détermination.* Prenons 119,5 de galène Pb S, c'est-à-dire la quantité contenant 103,5 de plomb. L'analyse montre en effet qu'ils sont formés de :

16,0 de soufre.
103,5 de plomb.
119,5

Changeons-les en sulfate, Pb O, S $O^3$ ; nous en obtiendrons 155,5. Or, ce poids contient :

111,5. . Pb O
16,0. . S
127,5

donc, il s'est uni à 16 de soufre une quantité d'oxygène égale à

$$151,5 - 127,5 = 24$$

pour former 40 d'acide sulfurique.

En conséquence, 40, équivalent de l'acide sulfurique, renferment :

24 oxygène,
16 soufre.

* 316. **Équivalent de l'acide sulfurique.** — 1° Il est égal à 40 parce que c'est ce poids qui s'unit à 111,5 de protoxyde de plomb et que 111,5 de protoxyde de plomb, renfermant 8 d'oxygène, sont l'équivalent de cette base.

D'ailleurs, l'expérience directe montre que ce poids 40 *neutralise* exactement :

47 K O contenant 8 d'oxygène
31 NaO contenant 8 d'oxygène
etc.

2° *Formule de l'acide sulfurique.*
Cette formule est $SO^3$,

car $16 = S$
$24 = O^3$
$40 = SO^3$

3° *Formule des sulfates neutres.*
La formule des sulfates neutres est : $MOSO^3$; ou, ce qui revient au même, le rapport de l'oxygène de l'acide à l'oxygène de la base est de 3 : 1 dans les sulfates neutres, parce que 40 d'acide sulfurique contenant $3 \times 8\,O + 16\,S$

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| saturent | 47 | KO | renfermant | 39 | K | + 8 | O |
| | 31 | NaO | » | 23 | Na | + 8 | O |
| | 111,5 | Pb O | » | 103,5 | Pb | + 8 | O. |

317. **Équivalent de l'acide sulfurique en volumes.** — $SO^3$ représente deux volumes de vapeur, car si

| | |
|---|---|
| l'on ajoute la densité de vapeur du soufre..... | 2,22 |
| au triple de la densité de l'oxygène, 1.105 × 3 | 3,32 |
| on obtient le nombre..... | 5,54 |

dont la moitié, 2,77, est sensiblement égale au nombre 2,763, qui représente la densité de vapeur de l'acide sulfurique anhydre.

Lorsqu'on décompose par la chaleur l'acide anhydre ou l'un de ses hydrates, on obtient de l'acide sulfureux et de l'oxygène dans le rapport de deux volumes du premier et d'un volume du

second. Comme l'acide sulfurique $SO^3$ contient 1 équivalent de soufre et 3 équivalents d'oxygène, c'est-à-dire 1 volume de soufre et 3 volumes d'oxygène, il en résulte, ainsi que nous l'avions déduit approximativement de la synthèse de l'acide sulfureux (287) : que deux volumes d'acide sulfureux contiennent deux volumes ou deux équivalents d'oxygène et un volume ou un équivalent de soufre, et par suite que sa formule est $SO^2$.

La formule $SO^3HO$ représente 4 volumes.

318. **Dosage de l'eau dans les hydrates d'acide sulfurique.** — On emploie le procédé décrit au sujet des hydrates d'acide azotique (219). On chauffe une petite quantité de la liqueur acide, exactement pesée, avec un excès d'oxyde de plomb dont on connaît le poids.

Il se forme du sulfate de plomb; on évapore à siccité et on pèse le résidu, qui est un mélange de sulfate de plomb et d'oxyde employé en excès.

La différence entre le poids de ce résidu et le poids de l'oxyde primitif représente la quantité d'acide sulfurique qui se trouvait dans la liqueur sur laquelle on avait opéré.

319. **État naturel de l'acide sulfurique.** — L'acide sulfurique se rencontre rarement à l'état de liberté dans la nature; cependant nous avons indiqué sa présence dans la pluie qui tombe dans les grands centres manufacturiers, comme à Manchester, où l'on en trouve un centigramme par litre (280). Plusieurs cours d'eaux en renferment également : ainsi un litre d'eau du Rio Vinagre (Amérique du Sud) en contient 2 grammes environ, et un litre d'eau de Tuscarora, près Brantford (Amérique), en donne plus de 4 grammes.

Il se rencontre très-abondamment dans la nature, combiné aux bases; le sulfate de chaux forme dans le sol des masses extrêmement considérables.

**Emplois de l'acide sulfurique.** — Il sert sans cesse dans les laboratoires, comme réactif en analyse, et comme agent dans la préparation des corps. Il est la base de la majeure partie des industries chimiques : les plus importantes de toutes, celles de l'acide nitrique, de l'acide chlorhydrique et de la soude artifi-

cielle en exigent d'énormes quantités. La France en consomme annuellement plus de 70,000,000 de kilogrammes.

## ACIDE HYPOSULFURIQUE OU DITHIONIQUE.

$$S^2O^5 = 72$$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $S^2$ | = 44.44 | — 32 | — | 400 |
| $O^5$ | = 55.56 | — 40 | — | 500 |
| $S^2O^5$ | = 100.00 | 72 | | 900 |

**Historique.** Cet acide a été découvert en 1819 par Gay-Lussac et Welter.

320. **Propriétés.** Cet acide se décompose, lorsqu'on évapore sa solution concentrée pour l'obtenir à l'état anhydre. Il n'est pas altéré à froid par les corps oxydants tels que l'oxygène lui-même, le chlore, l'acide azotique; mais à la température de l'ébullition, ces agents le changent en acide sulfurique.

Il forme avec les bases des sels qui sont très-solubles, parfaitement cristallisés et très-peu altérables. Les hyposulfates se distinguent nettement, par ce caractère, des sulfites qui s'oxydent avec une extrême énergie, comme l'acide sulfureux lui-même, et qui répandent toujours l'odeur de cet acide.

321. **Analyse.** — On calcine un poids déterminé d'hyposulfate de baryte. Il se dégage de l'acide sulfureux et il reste un résidu de sulfate de baryte qu'on pèse. La différence de poids indique la quantité d'acide sulfureux qui s'est dégagée.

La composition de l'acide sulfureux et de l'acide sulfurique étant connue, on en déduit la quantité de soufre et d'oxygène qui sont dans le poids d'hyposulfate dont on a fait usage, et, par une simple proportion, les quantités de soufre et d'oxygène qui sont unies pour saturer l'équivalent de la baryte.

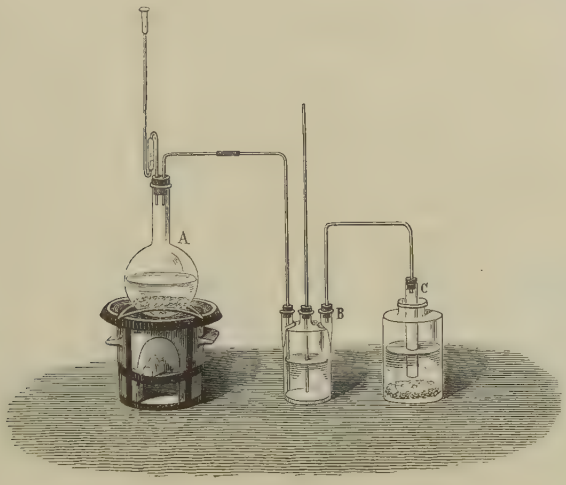
Ces quantités sont représentées

par 32 de soufre, ou 2 équivalents,
et par 40 d'oxygène ou 5 »

En conséquence : 1° la formule des hyposulfates est $MO, S^2O^5$, 2° la formule de l'acide hyposulfurique est $S^2O^5$ et non pas $SO^{2,5}$ ou $S^4O^{10}$; 3° son équivalent est 72.

322. **Préparation.** — On l'obtient en dirigeant un courant d'acide sulfureux dans de l'eau maintenue froide et tenant en suspension du peroxyde de manganèse, finement pulvérisé. La réaction est la suivante (*fig.* 138) :

$$3\,SO^2 + 2\,MnO^2 = MnO, S^2O^5 + MnO, SO^3.$$




(Fig. 138.)

La quantité de sulfate produit croît avec la température de l'eau; vers 100°, l'on n'obtiendrait que du sulfate. On traite la liqueur par la baryte,

$$MnO, S^2O^5 + MnO\,SO^3 + 2\,BaO = 2\,MnO + BaO, S^2O^5 + BaO, SO^3.$$

Le protoxyde de manganèse et le sulfate de baryte sont insolubles, l'hyposulfate de baryte est soluble; on jette alors le mélange sur un filtre et l'on obtient une dissolution d'hyposulfate de baryte.

On verse avec lenteur de l'acide sulfurique dans cette disso-

lution, tant qu'il se forme un précipité de sulfate de baryte; on filtre et l'on a une solution étendue d'acide hyposulfurique, qu'on concentre dans le vide jusqu'à ce que la liqueur atteigne une densité de 1,347. Si l'on dépasse ce point, l'acide hyposulfurique hydraté qu'elle contient se détruit,

$$S^2O^5 = SO^3 + SO^2,$$

de sorte qu'on ne connaît pas l'acide hyposulfurique anhydre.

## ACIDE HYPOSULFUREUX.

$S^2O^2 = 48$

| | | | |
|---|---|---|---|
| $S^2$ = | 66.67 | — 32 | — 400 |
| $O^2$ = | 33.33 | — 16 | — 200 |
| $S^2O^2$ = | 100.00 | 48 | 600 |

On n'a pas encore isolé cet acide; ses sels sont seuls connus. Ils s'obtiennent dans les circonstances suivantes :

1° Le sulfure de potassium, le sulfure de sodium, et les sulfures des métaux voisins, ou, en résumé, les sulfures des métaux alcalins et alcalino-terreux, laissés au contact de l'air, en absorbent l'oxygène et forment des hyposulfites.

2° Lorsqu'on fait bouillir avec du soufre les dissolutions de potasse, de soude et des oxydes des métaux voisins, on obtient encore des hyposulfites.

Dans ces deux cas, ces sels sont le plus souvent mélangés de sulfures et de sulfates.

3° Un morceau de zinc est attaqué par une dissolution d'acide sulfureux et changé en oxyde de zinc, sans qu'il y ait dégagement d'hydrogène, c'est-à-dire sans que l'eau soit détruite. Son oxydation est due à l'acide sulfureux, qui lui cède la moitié de l'oxygène qu'il contient. On a

$$2Zn + 3SO^2 = ZnO, S^2O^2 + ZnO, SO^2.$$

Le moyen auquel on a presque exclusivement recours pour la préparation des hyposulfites, est l'ébullition des sulfites en

dissolution avec un excès de fleur de soufre. Il se dissout une grande quantité de ce corps et l'on a :

$$Na\,O, S\,O^2 + S = Na\,O, S^2\,O^2.$$

L'hyposulfite de soude est le seul sel employé ; la photographie en consomme aujourd'hui de très-grandes quantités. C'est un corps très-bien cristallisé.

323. **Manière de le reconnaître.** — Lorsqu'on verse dans la dissolution d'un hyposulfite un acide comme l'acide chlorhydrique, la liqueur, qui reste d'abord limpide dans les premiers moments, se trouble peu après et fournit un dépôt de soufre, en régénérant du sulfite. Cette réaction différencie immédiatement l'acide hyposulfureux des autres acides du soufre. On distingue d'ailleurs les sulfites des hyposulfates, en les chauffant avec de l'acide chlorhydrique; ces derniers dégagent de l'acide sulfureux et laissent dans la liqueur de l'acide sulfurique, tandis que les sulfites dégagent aussi de l'acide sulfureux, mais ne laissent pas d'acide sulfurique dans la liqueur. Il ne faut pas oublier cependant que les sulfites sont extrêmement oxydables et qu'il est rare qu'ils ne contiennent pas des sulfates; ce fait rend ce mode de distinction des hyposulfates et des sulfites d'une application difficile.

324. L'analyse de l'acide hyposulfureux repose sur le même principe que celle de l'acide hyposulfurique : la formation du sulfate de baryte dont la composition est connue. Le soufre et l'oxygène sont dans le rapport de 1 : 1 ; donc la formule la plus simple est S O.

Mais, comme dans les hyposulfites 47 de potasse sont unis à 48 d'acide hyposulfureux, il faut admettre : 1° que cet acide a pour formule exacte $S^2\,O^2$,

$$\begin{aligned} \text{car} \quad S^2 &= 32 \\ O^2 &= 16 \\ \hline S^2\,O^2 &= 48 \end{aligned}$$

2° que 48 est son équivalent.

# COMPOSÉS HYDROGÉNÉS DU SOUFRE.

## ACIDE SULFHYDRIQUE.

Synonymes : Hydrogène sulfuré ou hydrosulfurique.

$$HS = 17$$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| H = | 5,81 | — 1 — | 12.50 | — 2 |
| S = | 94,19 | — 16 — | 100.00 | — 1 |
| HS = | 100,00 | 17 | 212.50 | 2 |

**Historique.** — La découverte de l'acide sulfhydrique est due à Scheele.

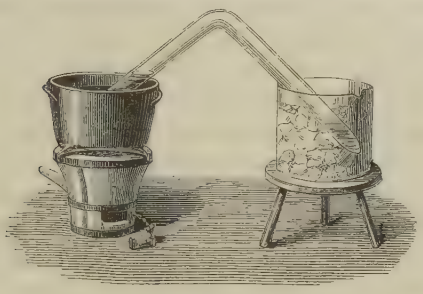
On connaissait, et on connaît encore sous le nom de foie de soufre (*hepar sulfuris*), une matière qui est du polysulfure de potassium. Scheele traita cette substance par les acides et il obtint un gaz qu'il désigna par le nom d'*air hépathique*.

Quand sa composition fut déterminée on l'appela l'*hydrogène sulfuré*; plus tard Berthollet, ayant constaté son acidité, lui donna le nom d'acide *hydrosulfurique*, qu'il convient de remplacer par celui d'acide *sulfhydrique* (18).

**Propriétés physiques.** — C'est un gaz incolore; son odeur est extrêmement intense et désagréable, car $\frac{1}{1.000.000}$ suffit pour rendre l'air infect. C'est néanmoins une propriété fort heureuse, car il est en même temps très-vénéneux et son odeur avertit de sa présence. Il a une saveur repoussante qui masque son acidité d'ailleurs très-faible. Sa densité est 1.19, ce qu donne 1 $^{gr}$, 54 pour le poids du litre.

324. **Liquéfaction et solidification.** — Il se liquéfie sous une pression de 16 atmosphères. Ce liquide est très-mobile; sa densité est 0,91. Quand on abaisse sa température à — 80°, il se solidifie en cristaux.

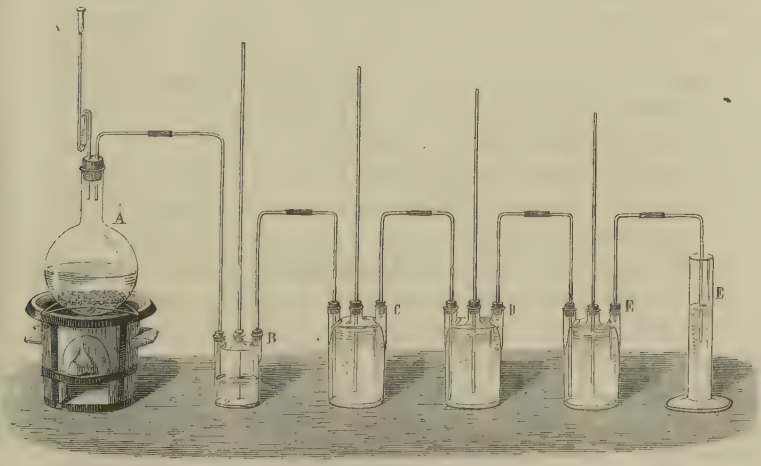
On peut le liquéfier en le foulant dans un vase en verre à parois très-fortes, jusqu'à ce qu'on atteigne la pression de 16 atmosphères; mais on y arrive plus facilement en abandonnant du bisulfure d'hydrogène (339 bis) dans un vase scellé à la lampe et recourbé (*fig.* 139).



(Fig. 139.)

Le bisulfure se décompose en soufre cristallisé et en acide sulfhydrique qui, fortement comprimé par lui-même dans ce petit espace, s'y liquéfie. On le condense dans l'autre branche du tube en entourant celle-ci d'un mélange de glace et de sel.

325. **Dissolution.** — L'eau ne dissout que 2 1/2 à 3 fois son volume d'acide sulfhydrique. Cette solution s'opère dans l'appareil de Woulf (*fig.* 140); mais il faut avoir soin de remplir




(Fig. 140.)

presque entièrement les flacons d'eau et d'employer de l'eau

bouillie, parce que la dissolution d'acide sulfhydrique s'altère très-rapidement à l'air.

**Propriétés chimiques.** — L'acide sulfhydrique est partiellement décomposé par la chaleur et par l'étincelle électrique.

326. **Propriétés vénéneuses.** — C'est un gaz très-délétère; car $\frac{1}{1500}$ dans l'air suffit pour faire périr un oiseau, $\frac{1}{800}$ donne la mort à un chien et $\frac{1}{200}$ fait périr un cheval. Les animaux à sang froid paraissent au contraire très-peu sensibles à son action.

Souvent, les ouvriers qui vident les fosses d'aisance, sont exposés à ses émanations et tombent sans connaissance. L'asphyxie est si soudaine qu'on la désigne vulgairement sous le nom de *plomb*.

Le meilleur antidote de ce gaz étant le chlore, on fera respirer aux personnes asphyxiées de petites quantités de ce gaz qu'on obtiendra en plaçant du chlorure de chaux dans une serviette sur laquelle on verse peu à peu du vinaigre.

Le chlore détruit l'acide sulfhydrique pour former, outre du soufre, de l'acide chlorhydrique, qui est loin d'être vénéneux comme l'acide sulfhydrique.

327. **Action de l'oxygène.** 1° *oxygène sec.* — L'oxygène et l'acide sulfhydrique secs n'ont pas d'action l'un sur l'autre à la température ordinaire. Ils réagissent au contraire à la température rouge. Les phénomènes varient suivant que l'oxygène est ou n'est pas en excès.

*a. Oxygène en excès.*

Quand on enflamme dans l'air un jet très-fin d'acide sulfhydrique, il se produit de l'eau et de l'acide sulfureux qui disparaissent dans l'atmosphère.

Si l'on mêle dans un flacon un volume d'acide sulfhydrique et un volume et demi d'oxygène, puis qu'on y mette le feu, une vive détonation se fait entendre : les parois du flacon restent transparentes.

$$HS + 3O = HO + SO^2.$$

*b. Acide sulfhydrique en excès.*

Si, dans cette expérience, on emploie une quantité moindre d'oxygène, il se dépose du soufre qui trouble les parois du

vase. Ce dépôt de soufre est mis encore en évidence par l'inflammation de l'acide sulfhydrique enfermé dans une éprouvette étroite.

Le soufre se dépose parce que la quantité d'oxygène étant insuffisante pour brûler les deux corps combustibles, brûle de préférence l'hydrogène qui est le plus combustible.

Dans les couches d'acide sulfhydrique voisines de l'ouverture de l'éprouvette, il se fait de l'eau et de l'acide sulfureux; mais ce dernier se détruit au contact de l'acide sulfhydrique venant de l'intérieur en grand excès, et il se forme du soufre et de l'eau :

$$SO^2 + 2HS = 3S + 2HO.$$

On prouve qu'il en est ainsi, en mettant le feu à un mélange de gaz sulfureux et sulfhydrique, fait dans les proportions précédentes : il se dépose aussitôt du soufre et de l'eau.

2° *Oxygène humide.* Les phénomènes changent considérablement, si les gaz sont humides.

Une dissolution d'acide sulfhydrique est altérée à froid par l'oxygène ou par l'air qui est en contact avec elle; il en résulte de l'eau et du soufre,

$$HS + O = S + HO$$

la liqueur devient rapidement laiteuse par le soufre qui s'y forme et qui reste en suspension; au bout de quelque temps, elle abandonne un dépôt blanc jaunâtre de soufre très-divisé.

328. **Action de l'acide sulfureux.** — L'acide sulfureux et l'acide sulfhydrique réagissent à froid quand ils sont humides, au rouge quand ils sont secs (327) et donnent lieu à un dépôt de soufre. Si l'on mèle dans une éprouvette 2 volumes d'acide sulfhydrique et 1 volume d'acide sulfureux, le gaz disparaît aussitôt qu'on y fait arriver quelques gouttes d'eau. C'est probablement cette réaction qui se passe dans la dissolution d'acide sulfhydrique abandonnée à l'air.

329. **Action de l'oxygène en présence des corps poreux.** — Les phénomènes d'oxydation varient encore lorsque l'acide sulfhydrique se trouve au contact de l'air humide, en présence

des corps poreux, comme l'a montré M. Dumas par l'expérience suivante : il plaça dans une étuve, chauffée de 40° à 50°, du linge humecté d'eau et il y fit arriver lentement du gaz sulfhydrique. Au bout de quelques heures, il agita ce linge dans de l'eau pure et il y constata par les sels de baryte la présence de l'acide sulfurique. L'oxydation est donc plus profonde : l'acide sulfureux fait place à l'acide sulfurique.

Cette expérience explique la destruction rapide du linge, des baignoires en zinc, des piscines en carbonate de chaux, etc., dans les établissements d'eaux minérales sulfureuses.

Le charbon, le fer, les laves portés à l'incandescence, déterminent l'oxydation de l'acide sulfhydrique en présence de l'air, à une température relativement peu élevée et la formation de l'acide sulfureux. Cette propriété, ainsi que celle que possède un mélange humide d'acide sulfureux et d'acide sulfhydrique de se changer en soufre et en eau, ont conduit M. Piria à donner une explication des fumées qui se produisent dans la solfatare d'Agnano, près de Naples, et qu'on nomme des *fumerolles*.

Ces fumerolles renferment de l'acide sulfhydrique, de l'eau, et du soufre qui forme la fumée, en raison de son état pulvérulent.

Quand on en approche un morceau d'amadou ou de charbon rouge, la fumerolle augmente, parce que l'acide sulfhydrique donne de l'acide sulfureux et que le mélange fournit une nouvelle dose de soufre solide.

M. Piria pense que le soufre et l'eau qui se trouvent dans les fumerolles sont produits, dans les cavités volcaniques, par la réaction de l'acide sulfhydrique sur l'air en présence de l'humidité.

330. **Action des corps halogènes. Dosage de l'acide sulfhydrique.** — L'iode décompose l'acide sulfhydrique, comme le font le chlore et le brome,

$$HS + I = HI + S.$$

Nous verrons plus tard que cette propriété est utilisée pour la préparation de l'acide iodhydrique. Nous dirons seulement ici qu'elle sert de base au dosage de l'acide sulfhydrique.

Ce mode de dosage est connu sous le nom de *sulfhydrométrie*.

On place dans un vase en verre un poids ou un volume déterminé d'une dissolution d'acide sulfhydrique, mêlée à une solution d'amidon. On y fait tomber peu à peu une solution alcoolique d'iode titrée (c'est-à-dire contenant une quantité d'iode déterminée), et l'on s'arrête au moment où la liqueur se colore en bleu. L'iode colore l'amidon à cet instant parce qu'il ne trouve plus d'hydrogène qui s'empare de lui, ou, ce qui revient au même, parce qu'il n'y a plus d'acide sulfhydrique à détruire.

331. **Action des métaux.** — Les métaux sont attaqués en général par l'acide sulfhydrique et changés en sulfures; l'argent lui-même est noirci rapidement.

Les métaux alcalins réagissent énergiquement et fournissent des sulfhydrates de sulfures :

$$K + 2HS = KS\,HS + H.$$

332. **Action des bases.** — On obtient des sulfures en général.

$$MO + HS = MS + KO.$$

Avec la potasse, la soude, ce sont des sulfhydrates de sulfures, si l'acide sulfhydrique est en excès :

$$KO\,HO + 2HS = KS\,HS + 2HO.$$

332. **Action des solutions salines.** — L'acide sulfhydrique précipite les solutions des métaux des trois dernières sections, et fournit des colorations souvent caractéristiques. Avec les sels de plomb, il se forme un sulfure noir qui joue un rôle malheureux; car les peintures à l'huile de nos appartements sont le plus souvent formées par de la céruse, qui est du carbonate de plomb, et à la longue elles noircissent par suite des émanations sulfhydriques. On évite toute altération des peintures, en substituant le blanc de zinc (oxyde de zinc) au blanc de plomb (céruse), parce que le sulfure de zinc est blanc comme l'oxyde.

333. **Rôle chimique.** — L'acide sulfhydrique est un acide très-faible : sa dissolution donne à la teinture du tournesol une couleur rouge vineux.

Il réagit sur les oxydes métalliques et fournit de l'eau et des sulfures correspondants aux oxydes.

334. **Composition.** — On introduit dans une cloche courbe sur le mercure (*fig.* 141) un volume connu d'acide sulfhydri-

(Fig. 141.)

que et un fragment d'étain (on n'emploie pas le potassium parce qu'il fournit du sulfhydrate de sulfure de potassium). On chauffe; l'étain se change en sulfure et il reste un volume d'hydrogène égal au volume de gaz employé.

L'acide sulfhydrique contient donc un volume d'hydrogène égal au sien : si l'on retranche de la densité de l'acide sulfhydrique la densité de l'hydrogène, on a la proportion de soufre combinée à ce dernier.

| | |
|---|---|
| 1$^{v}$ d'acide sulfhydrique pèse. . . . . | 1.190 |
| 1$^{v}$ d'hydrogène — . . . . . | 0.069 |
| Il reste. . . . . | 1.121 |

qui est environ la moitié de la densité du soufre 2.22.

335. **Équivalent en poids, en volumes.** — L'acide sulfhydrique est un corps analogue à l'eau.

En effet : 1° Un volume de chacun de ces composés renferme un volume d'hydrogène uni à un demi-volume de soufre ou d'oxygène, corps analogues (267).

2° L'acide sulfhydrique et l'eau réagissent de la même façon

sur les corps, notamment sur les métaux, pour former des oxydes et des sulfures analogues, souvent isomorphes.

$$HO + K = KO + H. \qquad HS + K = KS + H$$
$$2HO + K = KOHO + H \qquad 2HS + K = KSHS + H.$$

Il est donc rationnel de représenter l'acide sulfhydrique par la formule $HS = 17$, analogue à celle de l'eau.

*Vérification.* Si l'on fait réagir le gaz sulfhydrique sur un oxyde, il faut employer 17 d'acide sulfhydrique pour décomposer l'équivalent de cet oxyde, c'est-à-dire pour décomposer 47 de potasse, 31 de soude, 116 d'oxyde d'argent, etc.

3° La formule HS correspond à 2 volumes de vapeur, puisque l'acide sulfhydrique contient son volume d'hydrogène et que $H = 2^v$.

336. **État naturel.** — Deux causes principales amènent autour de nous la production de l'acide sulfhydrique.

La première est d'origine minérale. Quand un sulfate se trouve en présence de matières organiques, il est ramené à l'état de sulfure par ces agents de réduction énergiques.

Lorsqu'ensuite ce sulfure arrive en présence de l'air, l'acide carbonique que contient ce dernier le décompose et dégage de l'acide sulfhydrique.

Cette réaction avait lieu d'une façon régulière lorsqu'on emménageait l'eau à bord des navires dans des futailles en bois. Le bois réduisait le sulfate de chaux dissous dans l'eau, l'acide carbonique de l'eau décomposait le sulfure et chassait l'acide sulfhydrique. Au bout d'un certain temps, cette eau perdait l'odeur infecte d'acide sulfhydrique, parce que l'air détruisait cet acide (327 2°).

C'est la même cause qui produit les dégagements infects qui sortent du sol d'une ville quand on soulève les pavés. La terre fournit les sulfates, les eaux ménagères amènent l'agent réducteur. L'odeur infecte qui règne dans les ports de mer, dont le goulet est long ou étroit, provient de la même origine.

La deuxième cause est la plus importante au point de vue philosophique, parce qu'opposée à la formation de l'acide sulfurique en présence des corps poreux par la combustion lente

de l'acide sulfhydrique (329) (M. Dumas), elle rend compte d'une des grandes harmonies de la nature.

Certains végétaux, certaines parties des animaux surtout, renferment du soufre. Dès que ces êtres cessent d'exister, le soufre revient à l'air ou au sol sous la forme d'acide sulfhydrique, c'est-à-dire sous une forme très-simple, comme le carbone devient acide carbonique, comme l'hydrogène se change en eau.

Cet acide sulfhydrique pénétrant dans le sol avec les eaux forme des sulfures, puis des sulfates. Ces sulfates sont absorbés de nouveau par les végétaux et les animaux qui se développent, de sorte qu'il y a pour le soufre, comme pour le carbone, l'hydrogène et l'oxygène nécessaires aux êtres organisés, un échange non interrompu, une rotation providentielle qui fait régner à la surface de la terre l'harmonie la plus parfaite.

337. **Eaux sulfureuses.** — Il se dégage des eaux sulfureuses du sol; ces eaux contiennent le soufre, soit à l'état de sulfures solubles de potassium, de sodium, etc., soit à l'état d'acide sulfhydrique. Ce dernier cas se présente lorsque l'eau, qui s'est chargée de sulfures dans le sol, y rencontre un acide, comme l'acide carbonique ou l'acide silicique, qui s'empare du métal et met en liberté l'acide sulfhydrique par la décomposition de l'eau :

$$NaS + SiO^3HO = NaO,SiO^3 + HS.$$

**Usages.** — L'acide sulfhydrique est utilisé à l'intérieur et en bains sulfureux dans le traitement de diverses maladies.

Il est fréquemment employé dans l'analyse minérale pour reconnaître et doser les métaux.

338. **Préparation.** — L'hydrogène et le soufre ne se combinent pas directement; leur union n'a lieu que partiellement, lorsqu'ils se rencontrent de 400° à 500° en présence des corps poreux, comme la mousse de platine et la pierre ponce.

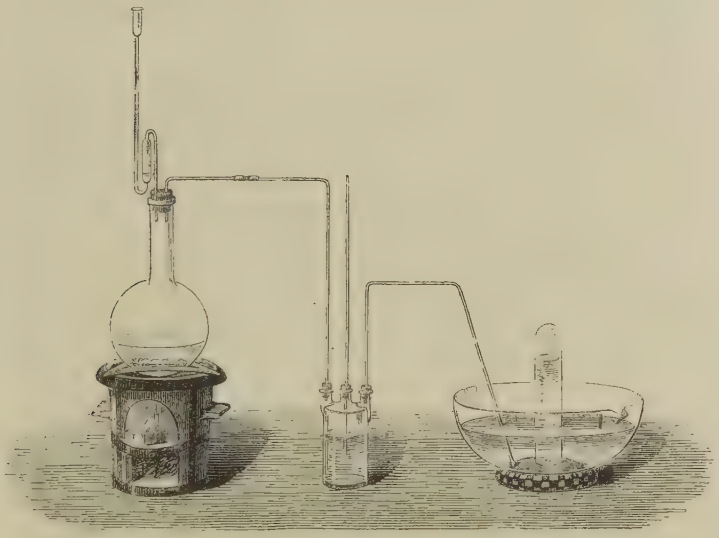
On le prépare au moyen des sulfures métalliques.

1° *Sulfure d'antimoine.* Lorsqu'on tient à obtenir le gaz à l'état de pureté parfaite, on emploie le sulfure d'antimoine.

Cette matière se trouve dans le commerce en pains formés d'aiguilles brunes accolées les unes aux autres; ces pains sont

obtenus par la fusion du sulfure naturel, opérée dans le but de le séparer de sa gangue qui est infusible.

On réduit le sulfure en poudre et on le met dans un ballon avec un excès d'acide chlorhydrique. On adapte au ballon un flacon laveur contenant de l'eau, dans le but de retenir l'acide chlorhydrique entraîné avec l'acide sulfhydrique (*fig.* 142).



(Fig. 142.)

L'acide sulfhydrique étant notablement soluble dans l'eau ne peut être préparé et conservé sur ce liquide; mais on peut le recueillir dans une terrine remplie d'eau salée dans laquelle il est très-peu soluble.

Si on veut l'obtenir sec, on fait suivre le flacon laveur d'un tube rempli de chlorure de calcium et l'on opère la récolte du gaz sur la cuve à mercure.

La réaction a lieu à une douce chaleur; elle s'exprime par l'égalité suivante :

$$Sb\,S^3 + 3\,H\,Cl = Sb\,Cl^3 + 3\,H\,S.$$

Le chlorure d'antimoine qui est peu volatil reste dissous dans l'eau de l'acide chlorhydrique.

2° *Sulfure de fer.* On emploie souvent dans les laboratoires le sulfure de fer en place du sulfure d'antimoine.

Ce sulfure de fer se prépare artificiellement en jetant, dans une cuiller en fer ou dans un creuset en terre portés au rouge, un mélange de deux parties de fer et d'une partie de soufre, et en calcinant quelques instants jusqu'à ce que la masse devienne rouge jusqu'au centre.

On traite ce sulfure par de l'acide sulfurique étendu de deux fois son volume d'eau, ou par de l'acide chlorhydrique étendu d'un seul volume d'eau. La réaction ayant lieu à la température ordinaire, on se sert de l'appareil à hydrogène (*fig.* 143).

$$FeS + SO^3HO = FeO,SO^3 + HS$$
$$FeS + HCl = FeCl + HS.$$

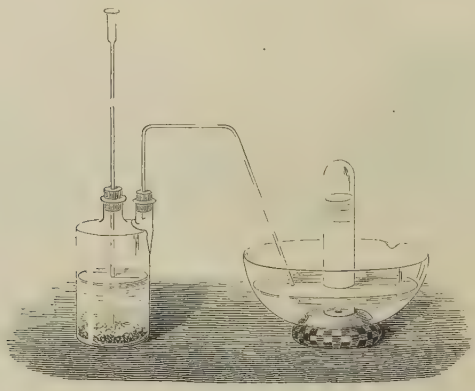


Fig. 143.)

Le sulfate et le chlorure de fer se retrouvent dans le flacon. Il est préférable d'employer l'acide chlorhydrique, parce que le chlorure de fer reste dissous dans l'eau, tandis que souvent le sulfate se dépose en cristaux sur le sulfure de fer et arrête l'action ultérieure.

L'acide sulfhydrique gazeux, préparé par le sulfure de fer,

renferme ordinairement de l'hydrogène, parce qu'il y a le plus souvent dans ce sulfure un peu de fer qui a échappé à l'action du soufre; mais dans la majeure partie des cas, cet hydrogène qui est en très-petite quantité ne gêne pas les réactions qu'on veut produire.

339. **Généralités sur la production des composés hydrogénés.** — Les métalloïdes sont en général comme le soufre. Ils ne s'unissent directement à l'hydrogène que d'une manière difficile.

On vient en aide à cette affinité par l'intervention d'un acide; ce corps tend à décomposer l'eau pour former une base et met à l'état naissant dans la même liqueur l'hydrogène et le corps qu'on se propose de lui combiner.

L'affinité du soufre pour l'hydrogène est insuffisante à déterminer la formation de l'acide sulfhydrique; mais la réaction a lieu quand on met en présence d'un acide, peu destructible et énergique comme l'acide sulfurique, un sulfure métallique, renfermant un métal comme le fer, capable de former avec l'oxygène un oxyde susceptible à son tour de saturer l'acide sulfurique.

Quatre causes tendent à produire la réaction quand on emploie le sulfure de fer et l'acide sulfurique :

1° l'affinité du fer pour l'oxygène,

2° l'affinité de l'oxyde de fer pour l'acide sulfurique,

3° l'affinité du soufre pour l'hydrogène,

4° la rencontre, à l'état naissant, du soufre et de l'hydrogène.

Dans le cas du sulfure d'antimoine et de l'acide chlorhydrique trois causes interviennent :

1° L'affinité du chlore pour l'antimoine; elle est considérable, car le chlore brûle dans l'antimoine,

2° l'affinité du soufre pour l'hydrogène,

3° la rencontre, à l'état naissant, du soufre et de l'hydrogène.

On ne pourrait pas substituer l'acide azotique aux acides sulfurique et chlorhydrique, parce que cet acide, cédant avec facilité une partie de son oxygène, serait réduit et changerait le soufre en acide sulfurique.

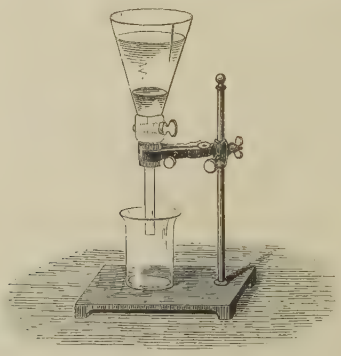
## BISULFURE D'HYDROGÈNE.

$$HS^2 = 33.$$

339 bis. Cette substance, extrêmement instable, ne se prépare guère que pour l'obtention de l'hydrogène sulfuré liquide.

On fait bouillir, pendant une heure environ, dans un litre d'eau, 150 à 200 grammes de soufre en fleur et un poids égal de chaux éteinte, puis on filtre pour séparer le soufre et la chaux qui ne se sont pas dissous. La liqueur contient un mélange de divers sulfures de calcium plus sulfurés que le protosulfure, mélange qu'on nomme le polysulfure de calcium.

On fait tomber peu à peu ce liquide dans de l'acide chlorhydrique étendu de deux fois son poids d'eau, placé dans un entonnoir à robinet, et on en ajoute tant qu'il se forme un précipité laiteux : ce précipité est du soufre (*fig.* 144).



(Fig. 144.)

Si la liqueur était du bisulfure de potassium pur, il se produirait la réaction suivante :

$$CaS^2 + HCl = CaCl + HS^2;$$

Mais il y a des sulfures plus sulfurés qui fournissent un dépôt de soufre, dû en partie aussi à la destruction partielle du bisulfure d'hydrogène, au moment où il se forme.

Il est probable que c'est un produit complexe contenant,

outre le bisulfure d'hydrogène, des sulfures d'hydrogène plus sulfurés provenant de l'action de l'acide chlorhydrique sur les sulfures de potassium plus sulfurés que le bisulfure.

Le bisulfure d'hydrogène se sépare au fond de l'entonnoir en une couche huileuse, qu'on sépare du liquide surnageant en ouvrant peu à peu le robinet.

**Propriétés.** — C'est un liquide jaunâtre, d'une odeur désagréable, blanchissant la peau comme l'eau oxygénée. Le temps, l'eau etc., le détruisent très-rapidement; la chaleur le décompose instantanément. Ses propriétés, fort peu connues d'ailleurs, semblent analogues à celles du bioxyde d'hydrogène.

340. **Récapitulation des composés oxygénés et hydrogénés du soufre.** — Il résulte de la détermination de l'équivalent du soufre (270) et de l'analyse des composés oxygénés de ce corps que :

1° L'équivalent de l'acide hyposulfureux (324) est formé de

$$\begin{aligned} S^2 &= 32 \\ O^2 &= 16 \\ \hline S^2O^2 &= 48. \end{aligned}$$

2° L'équivalent de l'acide sulfureux (287) est formé de

$$\begin{aligned} S &= 16 \\ O^2 &= 16 \\ \hline SO^2 &= 32. \end{aligned}$$

3° L'équivalent de l'acide hyposulfurique (321) est formé de

$$\begin{aligned} S^2 &= 32 \\ O^5 &= 40 \\ \hline S^2O^5 &= 72. \end{aligned}$$

4° L'équivalent de l'acide sulfurique (316) est formé de

$$\begin{aligned} S &= 16 \\ O^3 &= 24 \\ \hline SO^3 &= 40. \end{aligned}$$

L'analyse des trois autres acides du soufre montre que :

5° L'équivalent de l'acide pentathionique est formé de

$$\begin{aligned} S^5 &= 80 \\ O^5 &= 40 \end{aligned}$$
$$S^5O^5 = 120.$$

6° L'équivalent de l'acide tétrathionique est formé de

$$\begin{aligned} S^4 &= 64 \\ O^5 &= 40 \end{aligned}$$
$$S^4O^5 = 104.$$

7° L'équivalent de l'acide trithionique est formé de

$$\begin{aligned} S^3 &= 48 \\ O^5 &= 40 \end{aligned}$$
$$S^3O^5 = 88.$$

Donc, en prenant 16 pour l'équivalent du soufre, la composition des sept combinaisons oxygénées du soufre est représentée par les formules les plus simples possibles, dans lesquelles il n'entre aucun nombre fractionnaire d'équivalents. Ces formules sont $S^2O^2$, $SO^2$, $S^2O^5$, $SO^3$, $S^5O^5$, $S^4O^5$, $S^3O^5$.

Il résulte également de l'analyse de l'acide sulfhydrique (335) et de celle du bisulfure d'hydrogène que :

1° L'équivalent de l'acide sulfhydrique est formé de

$$\begin{aligned} H &= 1 \\ S &= 16 \end{aligned}$$
$$HS = 17.$$

2° L'équivalent du bisulfure d'hydrogène est formé de

$$\begin{aligned} H &= 1 \\ S^2 &= 32 \end{aligned}$$
$$HS^2 = 33.$$

Donc encore, en prenant 16 pour équivalent du soufre, la composition des deux combinaisons hydrogénées du soufre est représentée par les formules les plus simples possibles, HS, $HS^2$.

Par conséquent, cette quantité vérifie la définition que nous avons donnée de l'équivalent des corps simples (97).

# SÉLÉNIUM.

Se = 39.75 (par rapport à 1 d'hydrogène)
Se = 496.87 (par rapport à 100 d'oxygène)

**Historique; préparation.** — Le sélénium se rencontre toujours avec le soufre. Quelquefois on les trouve ensemble à l'état natif, comme dans l'île de Lipari; mais le plus souvent on rencontre le sélénium à l'état de séléniure dispersé dans le sulfure correspondant. La découverte du sélénium, opérée en 1817 par Berzélius, en est une preuve; cet illustre chimiste remarqua qu'un dépôt rouge pulvérulent se formait dans les chambres de plomb des fabriques de Fahlun en Suède, où l'on fabriquait l'acide sulfurique à l'aide de la pyrite de fer. Ce dépôt essayé au chalumeau fournit une odeur de radis altéré. Comme on attribuait par erreur cette odeur au tellure, il en conclut d'abord que le sulfure de fer contenait du tellure; il profita de cette circonstance pour étudier ce corps, et il constata bientôt que la poudre rouge n'était pas du tellure, mais un corps nouveau, qui lui ressemblait beaucoup et qu'il nomma *sélénium* (de σελήνη, lune).

Il vit également que lorsque le tellure dégage l'odeur infecte qu'on avait cru être un de ses caractères propres, cela tenait simplement à ce que le sélénium accompagnait le tellure.

Le soufre, le sélénium et le tellure se rencontrent donc dans les mêmes minerais.

On retire, en général, le sélénium du séléniure de plomb; on amène ce dernier à l'état d'acide sélénieux par l'acide nitrique, et on réduit le sélénium par l'acide sulfureux, imitant ainsi les circonstances qui ont amené sa découverte.

341. **Propriétés physiques; analogie avec le soufre.** — Le

sélénium, solide à la température ordinaire, fond vers 200° et entre en ébullition vers 700°.

Sa densité de vapeur présente des variations comme la densité du soufre. Sa vapeur est jaune.

Le sélénium ressemble beaucoup au soufre, même par ses propriétés physiques. Il est susceptible d'affecter plusieurs états distincts; on en connaît deux principaux. Lorsqu'on a fondu du sélénium et qu'on le laisse refroidir lentement, on obtient une masse vitreuse qui semble noire en grande épaisseur, mais qui, vue en petite masse, est rouge comme la poudre de sélénium obtenue par précipitation.

Si l'on chauffe le sélénium à 96° ou 98°, sa température s'élève brusquement et arrive en peu d'instants à 217° sans que la fusion ait lieu. La matière a changé complétement d'état physique, car sa surface a une couleur bleuâtre, et offre l'éclat et la cassure d'un métal. Cette variété s'écrase sous le marteau, se laisse limer et prend un beau poli.

Il y a donc deux variétés de sélénium, différant l'une de l'autre par la quantité de chaleur latente qu'elles contiennent, et susceptibles de se transformer l'une dans l'autre en gagnant ou en perdant de la chaleur.

Il existe aussi du sélénium cristallisé, mais on ne peut pas l'obtenir par fusion, parce que ce corps, au lieu de se solidifier brusquement, passe par l'état pâteux. Le sélénium paraît cristalliser comme le soufre sous deux formes incompatibles; le sélénium obtenu par un refroidissement lent est, dit-on, insoluble dans le sulfure de carbone, tandis que celui qui a été refroidi brusquement y est entièrement soluble; mais ces derniers faits n'ont pas encore été suffisamment étudiés.

342. **Propriétés chimiques; analogie avec le soufre.** — Il brûle avec une flamme bleuâtre, en dégageant l'odeur fétide de chou pourri; on attribue cette odeur à un oxyde de sélénium mal défini, ou à un peu d'acide sélénhydrique, parce que l'odeur semble ne pas se produire dans l'air sec. Il se forme dans cette combustion de l'acide sélénieux, qu'on obtient mieux dans un courant d'oxygène ou par l'action de l'acide nitrique concentré. (Le soufre donne de l'acide sulfurique dans cette

dernière circonstance). Cet acide sélénieux est solide, il est soluble dans l'eau; le fer et le zinc lui enlèvent l'oxygène; sa formule $SeO^2$ est correspondante à celle de l'acide sulfureux $SO^2$.

Il existe un acide sélénique, $SeO^3$, comparable à l'acide sulfurique, précipitable par les mêmes réactifs, donnant des sels isomorphes avec les siens. Pour l'obtenir, il faut oxyder le sélénium par le nitrate de potasse.

Il existe un acide sélénhydrique qui se forme avec le séléniure de fer et l'acide sulfurique étendu, par une réaction semblable à celle qui donne l'acide sulfhydrique.

Il possède les propriétés générales de l'acide sulfhydrique. Il est plus vénéneux que lui. Il brûle en donnant, si l'air n'est pas en exces, un dépôt pulvérulent de sélénium. Il est formé par l'union de deux volumes d'hydrogène et d'un volume de sélénium avec une condensation d'un tiers. C'est un acide faible; sa formule est HSe.

# TELLURE.

Te = 64.50 (par rapport à 1 d'hydrogène)
Te = 806.25 (par rapport à 100 d'oxygène)

**Historique.** — Le tellure a été découvert par Muller de Reichenstein en 1782, dans des minerais aurifères de Transylvanie. Il remarqua des fumées blanches en chauffant au chalumeau certaines parties de ces minerais, et il crut qu'elles étaient dues à l'antimoine. Il eut des doutes cependant, et il en envoya à Klaproth, qui y reconnut l'existence d'un corps nouveau et découvrit ses principales propriétés; Bergmann et Berzélius l'étudièrent ensuite.

343. **Propriétés. Analogies avec le soufre et le sélénium.** — Nous avons vu que le selenium prenait l'état métallique dans certaines circonstances; le tellure a tous les caractères physiques d'un metal, mais il a toutes les allures du soufre et du sélénium au point de vue chimique.

Il est blanc d'argent, il cristallise dans le système rhomboédrique, il est cassant et se pulverise avec facilité.

Il semble exister, comme ses deux voisins, au moins sous deux états allotropiques. Ses composés sont isomorphes avec les leurs.

Il fond et emet des vapeurs blanches comme l'antimoine. Il distille au rouge vif; on accélère cette distillation par un courant d'hydrogène. Il brûle dans l'air au rouge avec une flamme bleue.

Il existe un acide tellureux solide $TeO^2$, un acide tellurique solide $TeO^3$, et un gaz tellurhydrique HTe, qui a la composition et les propriétés générales de l'acide sulfhydrique et de l'acide sélénhydrique.

**Préparation.** Ce corps très-rare se retire des minerais d'or de la Transylvanie, qui renferment, en outre, du quarz, du plomb, du soufre, du tellure et du sélénium. On l'amène par des traitements longs et difficiles à l'état d'acide tellureux, et on le réduit, comme le sélénium, par le zinc, ou mieux par l'acide sulfureux.

344. **Analogies des corps de la première famille.** — Il résulte de l'étude précédente que l'oxygène, le soufre, le sélénium, le tellure présentent de très-grandes analogies.

Ces quatre corps constituent une famille naturelle dont nous nous contentons ici d'indiquer l'existence, parce que nous reviendrons en détail, à la fin de ces leçons, sur la classification des métalloïdes en familles, que nous devons à M. Dumas.

## DEUXIÈME FAMILLE.

Il existe une deuxième famille, aussi naturelle que la famille dont l'oxygène, le soufre, le sélénium et le tellure sont les éléments. Cette nouvelle famille renferme le chlore, le brome et l'iode, dont les analogies sont aussi parfaites que possible, et le fluor, qu'on ne peut pas séparer des trois corps précédents.

### CHLORE.

Synonymes : acide muriatique déphlogistiqué ou oxygéné.

Cl = 35,50 (par rapport à 1 d'hydrogène)
Cl = 443,75 (par rapport à 100 d'oxygène)

**Historique.** — Ce corps a été découvert par Scheele, en 1774, dans les circonstances suivantes. On lui avait remis, pour en faire l'analyse, un minéral noir dont la composition était inconnue à cette époque : c'était le bioxyde de manganèse. Pour arriver à déterminer sa nature il le traita par l'acide chlorhydrique, qu'on appelait l'acide marin, et il obtint une matière gazeuse comme l'air, mais possédant une couleur verdâtre et une odeur très-forte. Il en conclut que l'acide marin avait perdu du phlogistique au contact de ce minéral, et il lui donna le nom *d'acide marin déphlogistiqué*.

Cette découverte eut pour la chimie d'immenses résultats, non-seulement à cause de l'importance considérable du chlore, mais aussi parce qu'elle conduisit Scheele à la découverte du

manganèse, du barium [1] et probablement à celle de l'oxygène lui-même.

Quand la théorie de Stahl disparut devant la théorie de Lavoisier, le nom précédent fit place à celui d'*acide marin oxygéné*. Berthollet, partant de l'hypothèse, admise à l'époque, que tous les acides étaient oxygénés, arriva naturellement à conclure que le bioxyde de manganèse, traité par l'acide marin, suroxydait ce dernier, puisqu'il perdait de l'oxygène en agissant sur lui. Gay-Lussac et Thénard observèrent un dégagement d'hydrogène en traitant l'acide muriatique sec par le potassium; il fallut donc admettre que cet acide renfermait de l'hydrogène.

La production du chlore pouvait alors s'expliquer de deux façons : ou bien l'oxygène du bioxyde de manganèse oxydait l'acide muriatique, comme l'admettait Berthollet, ou bien cet oxygène brûlait l'hydrogène de l'acide chlorhydrique et fournissait un corps plus simple que lui.

Gay-Lussac et Thénard virent parfaitement cette double hypothèse; ils choisirent la première, probablement par respect pour Berthollet, leur maître, tandis que Davy, qui travaillait ce même sujet en Angleterre, admit la seconde qui est l'hypothèse vraie.

Ampère nomma ce corps simple, le chlore (χλωρος, jaune verdâtre).

### PROPRIÉTÉS PHYSIQUES.

Le chlore est un gaz jaune verdâtre, doué d'une odeur très-désagréable. Dès qu'il pénètre dans les organes respiratoires il les désorganise, amène la toux, une oppression pénible et même des crachements de sang, si l'on en respire des quantités un peu fortes.

Sa densité est 2,44, ce qui donne $3^{gr},15$ pour le poids du litre.

345. **Solubilité du chlore.** — Il est soluble dans l'eau; dans les laboratoires on se sert plus souvent de la solution de chlore que du gaz chlore lui-même. Sa solubilité n'est pas considérable : l'eau en dissout $1^{v}$, 44 à 0°; contrairement à la loi

[1] Le bioxyde de manganèse, remis à Scheele, contenait du carbonate de baryte.

que nous avons énoncée (30) cette solubilité croît avec la température, car il y en a 3ᵛ, 07 dissous à 8° ; cet accroissement de solubilité provient de la formation, vers la température de 0°, d'un hydrate dont la formation va croissant jusqu'à 8°. La destruction de ce corps commence à ce point et alors la solubilité décroît à partir de cette température ; ainsi la solution ne renferme plus que 2ᵛ, 42 de chlore à 17°, et 1ᵛ, 02 à 70°.

L'hydrate de chlore se solidifie un peu au-dessus de 0°, ce qui rend sa préparation facile. Il suffit d'entourer de glace un flacon rempli d'eau dans lequel on dirige du chlore. Quand la concentration est suffisante, l'hydrate se dépose en flacons cristallins, jaunes-verts, formés de 28 de chlore et de 72 d'eau, ce qui conduit à lui donner pour formule, Cl + 10 H O.

346. **Liquéfaction.** — Cet hydrate sert à préparer le chlore liquide ; on égoutte rapidement les cristaux, on les presse dans du papier buvard et on les introduit dans un tube recourbé, qu'on ferme ensuite à la lampe.

Si l'on chauffe ce tube à 35° ou 40°, l'hydrate se détruit et fournit du chlore gazeux, qui se liquéfie en partie par sa propre pression. On obtient deux couches liquides superposées ; celle du fond est jaune foncée, elle est formée par du chlore liquéfié, tandis que celle qui la surmonte est une dissolution de chlore.

Le chlore distille dans l'autre branche du tube, si on la refroidit avec un mélange de glace et de sel (*fig.* 145).

(Fig. 145.)

Les cristaux d'hydrate se reforment quand on abandonne le tube à la température ordinaire, et ce vase peut servir indéfi-

niment à refaire cette expérience. Le chlore se liquéfie à la température de 15° sous une pression de 5 atmosphères.

## PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.

347. **Pouvoir comburant.** — Le chlore sec ne se combine pas à l'oxygène : ce n'est donc pas un corps combustible.

Il est même, dans un grand nombre de cas, plus comburant que l'oxygène lui-même. Il chasse ce dernier de la plupart de ses combinaisons. Le phosphore, l'arsenic, l'antimoine, le potassium prennent feu dans le chlore, tandis qu'ils ne brûlent dans l'oxygène qu'à la condition d'avoir été enflammés en un point; on montre cette propriété du chlore en faisant tomber de très-petits fragments de ces corps dans des flacons remplis de chlore sec. On réalise d'ordinaire l'expérience avec la poudre d'arsenic et d'antimoine; il se produit une gerbe de feu, mais il faut se préserver de la vapeur des chlorures produits.

Cependant, le chlore ne s'unit pas au corps qui est, vis-à-vis de l'oxygène, un des premiers combustibles, au carbone : un charbon rouge s'éteint aussitôt qu'on le plonge dans le chlore; une *bougie* y brûle quelques instants, parce qu'elle contient de l'hydrogène, mais elle s'éteint presque aussitôt.

348. **Action de l'hydrogène.** — L'action énergique du chlore sur l'hydrogène est le trait le plus saillant de son rôle chimique, qui est considérable.

Le chlore s'unit immédiatement à l'hydrogène par l'action d'un rayon de soleil; l'action est si instantanée que le flacon éclate si l'ouverture est étroite; une flamme sillonne le mélange à ce moment. La combinaison de ces deux gaz est lente à la lumière diffuse ordinaire; elle cesse de s'opérer dans une obscurité profonde.

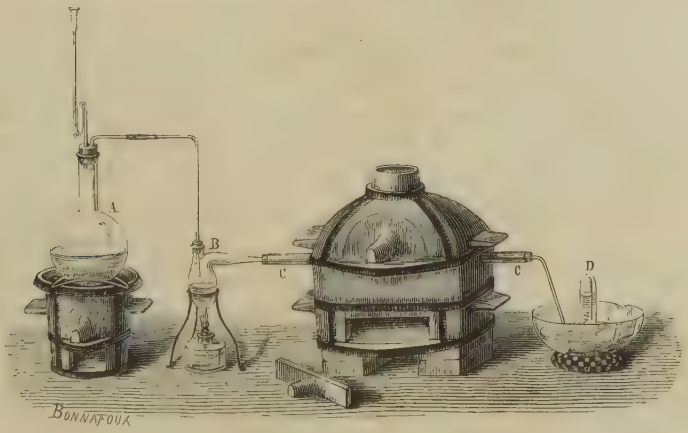
L'acide chlorhydrique est le résultat de cette union. Le chlore est, d'après ce qui précède, plus comburant que l'oxygène vis-à-vis de l'hydrogène, puisque la réaction a lieu à la température ordinaire. Cependant la chaleur est moins intense : un gramme d'hydrogène qui se change en acide chlorhydrique

dégage 23783 unités de chaleur, tandis qu'il en produit 34462 quand il se transforme en eau.

On avait admis que le chlore, soumis à un soleil ardent, se change en une modification allotropique, parce qu'il se combine avec l'hydrogène dans l'obscurité et qu'il dégage plus de chaleur par son action sur la potasse. Mais on a fait voir dernièrement que cette énergie plus considérable tient à ce que le chlore contient de l'acide hypochloreux. L'acide hypochloreux se produit, sous l'influence de la radiation solaire, par l'action du chlore sur un peu d'eau restant dans le gaz.

Le chlore attaque la plupart des substances hydrogénées : l'eau, l'ammoniaque, l'acide sulfhydrique et les matières organiques.

349. **Action de l'eau.** — Le chlore décompose l'eau au rouge en produisant de l'acide chlorhydrique et de l'oxygène (*fig.* 146).




(Fig. 146.)

A, ballon producteur du chlore.

B, cornue contenant de l'eau en ébullition où arrive le chlore.

C, tube en porcelaine plein de fragments de porcelaine, pour que les vapeurs se mélangent bien dans l'intérieur.

On porte ce tube au rouge.

D, Éprouvette où l'on recueille l'oxygène. L'acide chlorhydrique se dissout dans l'eau.

Cette réaction se passe également lorsqu'on abandonne à la lumière diffuse une dissolution de chlore. Ce liquide se décolore à la longue et prend une réaction acide; sous l'influence des rayons solaires la décomposition est plus rapide. L'oxygène ne se dégage pas en totalité dans ces deux derniers cas; au moment où il prend naissance, il s'unit en faible partie au chlore et forme de l'acide hypochloreux et de l'acide perchlorique (M. Barreswil). C'est en raison de cette action de la lumière qu'on conserve toujours l'eau de chlore dans des flacons recouverts de papier noir ou en verre rouge ou jaune. Si le papier est noir, la lumière ne pénètre pas dans le flacon; si le verre est rouge ou jaune, il n'y entre pas sensiblement de rayons chimiques, car les rayons violets sont les rayons chimiques, et le rouge est, par rapport au violet, à l'autre extrémité du spectre.

Le courant électrique réagit sur l'eau de chlore. L'eau est d'abord décomposée, ce qui produit de l'acide chlorhydrique et de l'oxygène. Plus tard, l'eau et l'acide chlorhydrique se détruisent simultanément; l'hydrogène se dégage, tandis qu'une partie du chlore et de l'oxygène s'unit pour former des composés oxygénés du chlore. (M. Riche.)

349 bis. **Rôle oxydant du chlore.** — La décomposition de l'eau par le chlore joue un rôle considérable et donne la clef d'une des propriétés les plus utiles du chlore : c'est son *pouvoir oxydant*. La solution d'acide sulfureux et celle de sulfate de protoxyde de fer, qui s'oxydent lentement à l'air, s'oxydent instantanément en présence du chlore. L'acide arsénieux ne se change pas, dans l'air ou en présence de l'oxygène, en acide arsénique à la température ordinaire; le chlore en présence de l'eau opère immédiatement cette transformation.

Les égalités suivantes rendent compte de ces oxydations, basées sur la mise en liberté de l'oxygène par la décomposition de l'eau par le chlore.

$$Cl + SO^2 + 2HO = SO^3HO + HCl$$
$$2FeO + Cl + HO = Fe^2O^3 + HCl$$
$$AsO^3 + 2HO + 2Cl = AsO^5 + 2HCl.$$

Si le chlore détermine, dans ce dernier cas, une oxydation que ne produit pas l'oxygène lui-même, il faut l'attribuer à l'*état naissant* dans lequel sont l'oxygène et l'hydrogène.

350. **Action de l'acide sulfhydrique.** — Le chlore décompose l'acide sulfhydrique, car si l'on fait passer du chlore dans une éprouvette contenant de l'acide sulfhydrique, on voit aussitôt un dépôt de soufre se former. La réaction est la suivante :

$$Cl + HS = HCl + S$$

Nous avons vu le parti qu'on tirait de cette réaction dans les empoisonnements par l'acide sulfhydrique (326).

351. **Action de l'ammoniaque.** — L'affinité du chlore pour l'hydrogène explique encore son action sur l'ammoniaque.

L'ammoniaque est détruite par le chlore (179. 3°) (426).

**Action du chlore sur les matières organiques.** — L'action du chlore sur les matières organiques est encore due à la présence de l'hydrogène dans ces composés.

352. 1° **Oxydation des matières organiques par le chlore.** — Deux cas peuvent se présenter : ou bien la matière perd de l'hydrogène, ou bien elle gagne de l'oxygène. La transformation de l'alcool en aldéhyde et en acide acétique est un exemple saillant de cette double action.

1° En effet, l'alcool, en présence du chlore et de l'eau, fournit de l'aldéhyde,

$$\underset{\text{alcool.}}{C^4H^6O^2} + 2Cl = \underset{\text{aldéhyde.}}{C^4H^4O^2} + 2HCl$$

L'alcool a perdu deux équivalents d'hydrogène.

2° L'aldéhyde, en présence du chlore naissant, se change en acide acétique,

$$\underset{\text{aldéhyde.}}{C^4H^4O^2} + 2Cl + 2HO = \underset{\text{acide acétique.}}{C^4H^4O^4} + 2HCl.$$

L'aldéhyde a gagné deux équivalents d'oxygène. Si l'on continue l'action du chlore, l'oxydation se poursuit et l'on obtient finalement de l'acide carbonique $CO^2$, de l'eau HO, et de l'acide chlorhydrique HCl.

Ce mode d'action du chlore sur les matières organiques n'est pas le plus ordinaire.

353. 2° **Phénomènes de substitution.** — Le chlore s'empare de tout ou d'une partie de l'hydrogène, mais pour chaque équivalent d'hydrogène enlevé, un équivalent de chlore pénètre dans le composé, de sorte que le nombre total d'équivalents reste le même. Le chlore remplace si exactement l'hydrogène que la substitution d'un, de deux et même de trois équivalents d'hydrogène n'altère pas sensiblement le rôle chimique du composé.

l'acide acétique a pour formule $C^4\ H^3\ O^3,\ H\ O$

on obtient, en faisant agir le chlore sur lui,

l'acide acétique monochloré $C^4\ H^2\ Cl\ O^3,\ H\ O$
l'acide acétique trichloré... $C^4\ Cl^3\ O^3\ H\ O$

qui sont des corps très-analogues à l'acide acétique lui-même.

C'est, pour employer une comparaison, comme si l'on enlevait une des pierres d'un édifice pour la remplacer par une autre de nature différente : celle-ci garderait sa nature propre dans l'édifice, mais elle n'altérerait en rien la forme de l'édifice lui-même.

Cette théorie célèbre, due à M. Dumas, est l'origine de la majeure partie des progrès de la chimie organique dans ces années dernières, et elle a permis d'expliquer une foule de réactions de la chimie minérale.

354. 3° **Destruction brusque des matières organiques par le chlore.** — Le chlore agit enfin sur les matières organiques, pour les détruire complétement, si l'on fait intervenir une température élevée.

Quand on mêle une partie d'hydrogène bicarboné et trois parties de chlore et qu'on approche un corps enflammé du mélange, il prend feu et la combustion se propage jusqu'au fond de l'éprouvette. Il se forme en même temps un dépôt de charbon considérable qui reste sur les parois du vase.

L'hydrogène se sépare du charbon pour se changer en acide

chlorhydrique; le charbon, n'ayant aucune affinité pour le chlore, se précipite sous forme de noir de fumée.

355. **Décoloration par le chlore.** — C'est encore à l'affinité du chlore pour l'hydrogène qu'il faut attribuer la décoloration des matières organiques par cet agent; il agit, dans certains cas, par oxydation, et dans d'autres par substitution.

Le tournesol, l'indigo, le vin, l'encre ordinaire, qui est une combinaison d'oxyde de fer et de tannin, tous ces corps sont blanchis immédiatement par quelques gouttes de chlore.

Quand on plonge dans l'eau de chlore une feuille de papier écrit avec de l'encre ordinaire, les caractères disparaissent comme par enchantement. Le fer qui est dans l'encre n'est pas enlevé, de sorte qu'on peut faire reparaître les caractères en plongeant la feuille de papier, soit dans une dissolution de prussiate de potasse, qui précipite le fer en bleu, soit dans une dissolution faible de sulfhydrate d'ammoniaque, qui précipite le fer en noir. Si, après avoir détruit la couleur par le chlore, on lave le papier à l'acide chlorhydrique, le fer est enlevé à son tour et toute reproduction des caractères devient impossible.

L'encre d'imprimerie, l'encre de Chine n'éprouvent aucune altération de la part du chlore, parce qu'elles sont formées par du noir de fumée délayé dans des corps gras et que nous avons vu que le chlore est sans action sur le charbon.

356. **Action du chlore sur les métaux.** — Le chlore agit sur les métaux avec plus d'énergie que l'oxygène, et son action sur eux se continue beaucoup mieux que celle de l'oxygène, parce que les chlorures sont en général fusibles et volatils. C'est ce que l'on exprimait autrefois en disant : que le chlore donne *des ailes aux métaux.*

( Fig. 147. )

L'antimoine, le potassium prennent feu dans le chlore. Le cuivre et le fer à peine chauffés s'y changent en chlorures avec incandescence (*fig.* 147). Le chlore est le seul dissolvant de l'or et du platine.

357. **Réactifs du chlore.** — Les chlorures sont moins nombreux que les oxydes.

Ils sont, en général, solubles; quelques-uns sont décomposables par l'eau; trois sont peu solubles ou insolubles dans l'eau froide : le chlorure de plomb, qui se dissout notablement dans l'eau bouillante, le chlorure de mercure et le chlorure d'argent, qu'on considère comme insolubles.

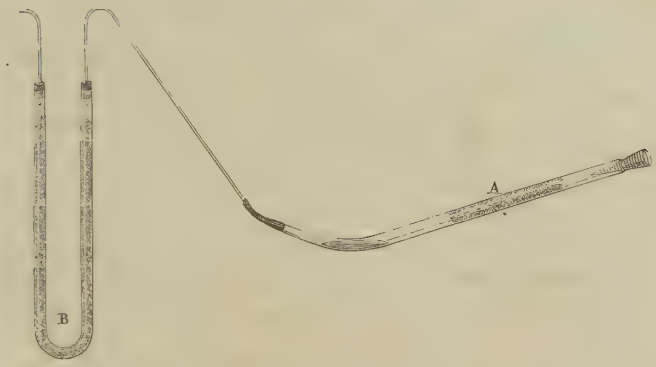
Ce dernier chlorure sert toujours à reconnaître le chlore libre ou les chlorures. On verse dans la solution chlorurée quelques gouttes de nitrate d'argent dissous. Il se forme un précipité blanc, caillebotté, qui noircit à la lumière. Ce précipité ne se dissout pas dans l'acide nitrique; il est soluble dans l'ammoniaque et dans l'hyposulfite de soude.

*358. **Équivalent du chlore.** — L'équivalent du chlore est celui dont la détermination a, sans contredit, le plus occupé les chimistes, par la raison que le chlore est le seul métalloïde commun dont l'équivalent ne soit pas un multiple exact de celui de l'hydrogène. M. Dumas a repris cette question dans ces derniers temps et il a obtenu le nombre 35, 5 qui confirme les déterminations anciennes de Wenzel et de Berzélius, ainsi que les expériences plus récentes de M. Pelouze, de M. Maumené et de M. de Marignac. Son procédé consiste à changer le chlore en chlorure d'argent : par conséquent, il faut que l'équivalent de l'argent soit fixé d'une façon incontestable; or les expériences effectuées par M. de Marignac sur le nitrate d'argent prouvent que 8 d'oxygène exigent exactement 108 d'argent pour former le protoxyde d'argent, et que le poids 116 d'oxyde d'argent fournit un sel neutre avec 54 d'acide azotique. Donc 108 est l'équivalent de l'argent.

Nous laisserons parler M. Dumas :

« Ceci admis, j'ai cherché combien 108 d'argent exigeaient de chlore pour se convertir en chlorure d'argent. A cet effet, j'ai placé dans un tube de verre, effilé par un bout, l'argent pur en grenailles qu'il s'agissait de chlorurer (*fig.* 148). »

« J'ai dirigé dans le tube un courant de chlore pur et sec, et j'ai déterminé par une chaleur convenable la combustion de l'argent dans le chlore et la fusion du chlorure d'argent formé. »




(Fig. 148.)

« Dans une telle expérience il n'y a, comme on le voit, que trois pesées à effectuer : 1° celle du tube vide d'air; 2° celle du tube vide d'air contenant l'argent; 3° celle du tube vide d'air contenant le chlorure d'argent. »

« Au moyen d'un robinet qui s'ajuste au tube, on peut le vider d'air et le peser en cet état. J'emploie comme tare un tube semblable au premier et qui lui fait équilibre. »

« L'argent et le chlorure d'argent sont ainsi pesés dans le vide et l'on en obtient le poids absolu. »

« J'ai évité de faire usage du même poids d'argent pour chacune de mes expériences. Dans la première, j'ai opéré environ sur 5 grammes, dans la deuxième sur 10, et dans la troisième sur 20.

L'argent, destiné à être converti en chlorure, étant placé dans le tube incliné, chauffé au rouge naissant, à travers lequel passe un courant de chlore sec, on voit le chlorure, à mesure qu'il se produit, entrer en fusion et s'écouler dans la partie inférieure du tube. L'expérience terminée et le tube refroidi, celui-ci est vidé d'air, puis pesé.

| | Argent. | | Chlorure. | | Équiv. du chlore. |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | — 9,954 | — | 13,227 | — | 35,512 |
| 2 | — 19,976 | — | 26,542 | — | 35,499 |

108 gr. d'argent exigent donc $35^{gr}.5$ de chlore pour se convertir en chlorure. »

* 358 bis. **Conclusion.** — Ce poids de chlore est son équivalent parce qu'il remplace 8 d'oxygène vis-à-vis de 108 d'argent. C'est également la quantité qui remplace 8 d'oxygène vis-à-vis de 39 K de 23 Na, etc. et surtout vis-à-vis de 1 d'hydrogène, point de départ des équivalents, pour former l'acide chlorhydrique. C'est le poids de chlore qui s'unit à 8 d'oxygène pour former le premier degré d'oxydation du chlore, et celui qui permet de représenter de la façon la plus simple la constitution des divers composés oxygénés du chlore et en général celle de tous ses dérivés.

Enfin, 35,5 de chlore est le poids de ce métalloïde qui se *substitue* à 1 d'hydrogène pour former dans les composés organiques et minéraux des substances nouvelles, mais semblables par leur type, leurs réactions générales, aux matières hydrogénées initiales.

L'équivalent du chlore correspond à 2 volumes :

$$x = 2 \times \frac{35,5}{1} \times \frac{0,069}{2,44.} = 2$$

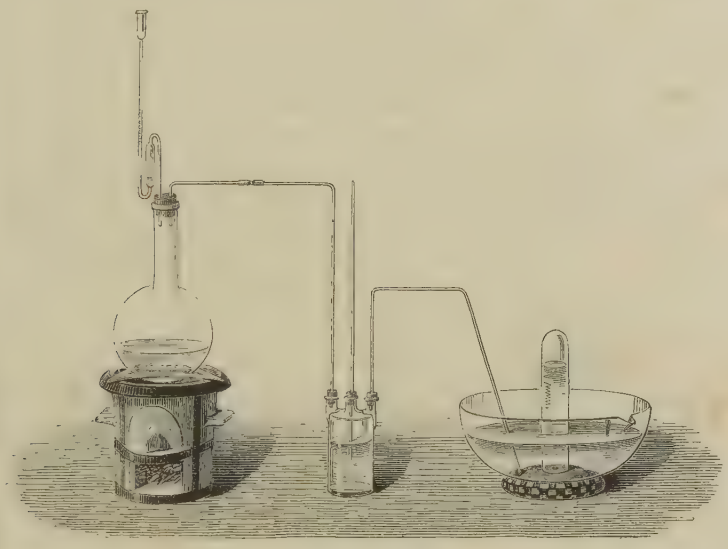
D'ailleurs, 2 volumes de chlore s'unissent à 2 volumes d'hydrogène, équivalent de ce corps, pour former l'acide chlorhydrique HCl.

359. **Préparation du chlore par l'acide chlorhydrique.** — On prépare, en général, le chlore par la réaction de l'acide chlorhydrique sur le bioxyde de manganèse.

*Chlore humide.* Comme ce gaz est soluble dans l'eau, on ne peut le recueillir sur ce liquide qu'à la condition d'entretenir un dégagement très-rapide et de remplir complétement les flacons de gaz. On opère le plus souvent de cette façon dans les laboratoires; on éviterait la perte de chlore en remplaçant l'eau ordinaire par l'eau saturée de sel, qui dissout fort peu ce gaz.

On place dans un ballon le bioxyde de manganèse et l'acide chlorhydrique. Le gaz chlore qui résulte de leur réaction est

lavé dans un flacon renfermant de l'eau et recueilli par les moyens ordinaires (*fig.* 149).



(Fig. 149.)

Le bioxyde de manganèse doit être en petits grains et non en poudre. Les doses les plus convenables, avec les produits du commerce, sont 1 partie de bioxyde et 4 parties d'acide.

L'action commerce à froid; on chauffe très-peu et progressivement.

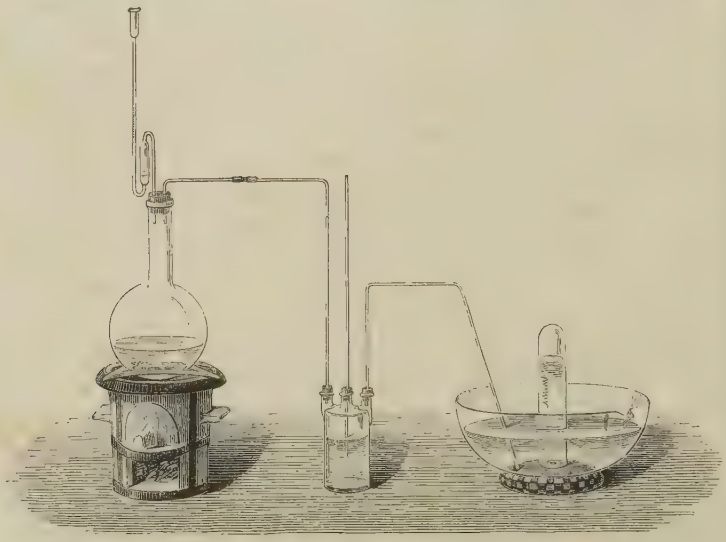
La réaction qui se passe est la suivante :

$$Mn\,O^2 + 2\,H\,Cl = Mn\,Cl + 2\,H\,O + Cl.$$

360. **Préparation par le chlorure de sodium.** — L'acide chlorhydrique (chlorure d'hydrogène) peut être remplacé par d'autres chlorures, par le chlorure de sodium, par exemple (sel ordinaire).

L'appareil est le même que celui que nous venons de décrire; on place dans le ballon un mélange de parties égales de chlorure de sodium et de bioxyde, on l'arrose avec un

poids d'acide sulfurique égal à celui des précédents, étendu



(Fig. 150.)

de son volume d'eau (*fig.* 150). Une légère chaleur détermine la réaction suivante :

$$Mn\,O^2 + Na\,Cl + (2\,S\,O^3\,HO) = Mn\,O, S\,O^3 + Na\,O, S\,O^3 + 2\,H\,O + Cl.$$

Ce moyen fournit tout le chlore contenu dans le chlorure de sodium. Malgré cet avantage sur le procédé qui consiste à faire usage de l'acide chlorhydrique, on l'emploie rarement parce que le sel, d'une part, et l'acide sulfurique, d'une autre, coûtent beaucoup plus cher que l'acide chlorhydrique.

On peut admettre que, dans ce procédé, c'est en définitive l'acide chlorhydrique produit par l'action du chlorure de sodium sur l'acide sulfurique qui réagit :

$$Na\,Cl + S\,O^3\,H\,O = Na\,O, S\,O^3 + H\,Cl.$$

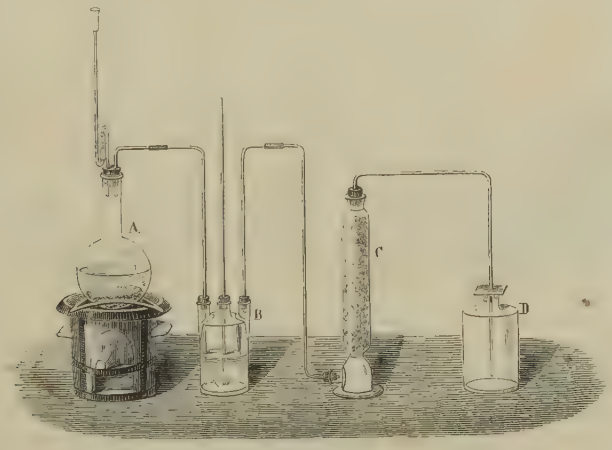
Cet acide chlorhydrique se change, au contact du bioxyde, en chlore et en chlorure de manganèse; mais comme on fait inter-

venir un excès d'acide sulfurique, celui-ci décompose le chlorure de manganèse pour donner un second équivalent d'acide chlorhydrique.

$$Mn\,Cl + SO^3HO = Mn\,O, SO^3 + H\,Cl.$$

L'acide chlorhydrique provenant de cette seconde source dégage du chlore comme le premier.

361. **Préparation du chlore sec.** — Quand on se propose d'obtenir du chlore sec, on se sert de l'un ou l'autre des procédés précédents. On dessèche le chlore lavé en le faisant passer à travers une éprouvette C (*fig.* 151) contenant de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique.



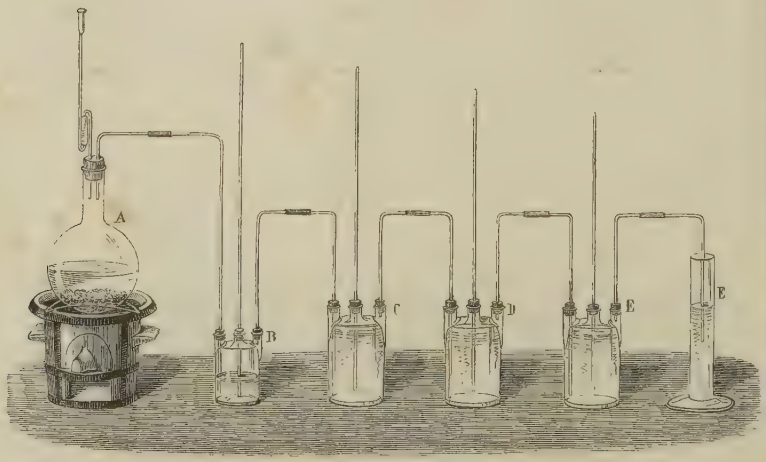

(Fig. 151.)

Pour le recueillir, on ne peut le faire rendre dans le mercure, parce qu'il attaque ce métal et forme du chlorure de mercure.

On profite de sa grande densité et on le dirige à la partie inférieure d'un flacon sec D, plein d'air. Le chlore déplace l'air peu à peu, et quand l'atmosphère du vase est d'un vert-jaunâtre très-prononcé, on bouche le flacon avec du liége ou mieux avec un bouchon en verre, usé à l'émeri, parce que le chlore attaque le liége en produisant de l'acide chlorhydrique.

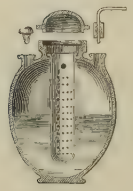
362. **Préparation de l'eau de chlore.** — Le chlore en dis-

solution se prépare, dans les laboratoires, au moyen de l'appareil de Woulf ordinaire. On remplit presque totalement les flacons d'eau parce que le chlore est peu soluble. Le flacon B est plus petit que les autres et n'est pas rempli ; le peu d'eau qu'il contient sert à retenir l'acide chlorhydrique entraîné (*fig.* 152).




(Fig. 152.)

Dans les fabriques, on remplace le ballon en verre par des bonbonnes en grès de 60 à 80 litres de capacité, dans lesquelles on introduit de l'acide chlorhydrique jusqu'aux deux tiers. Ces bonbonnes reposent dans des chaudières en fonte qu'on remplit de sable. On en réunit plusieurs bout à bout par des tuyaux de plomb et on les place sur un foyer commun.



(Fig. 153.)

On suspend d'ordinaire le bioxyde au milieu de la liqueur acide, dans des cylindres en terre percés de trous (*fig.* 153),

Par ce moyen, le bioxyde se trouve toujours en contact avec l'acide. Le chlorure de manganèse formé, ayant une densité plus grande que l'acide, tombe au fond de la bonbonne.

363. **Applications du chlore.** — Le chlore sert en immenses quantités pour la décoloration et la désinfection.

On n'emploie jamais le chlore gazeux, parce que la majeure partie s'échapperait avant d'avoir réagi, et qu'il n'est pas transportable. On ne fait pas usage de l'eau de chlore, parce qu'elle s'altère rapidement à la lumière et que son transport causerait des frais considérables en raison de la petite quantité de chlore qu'elle contient. On se sert des chlorures décolorants et surtout du chlorure de chaux (381), qui renferme de grandes quantités de chlore sous un petit volume, et qui ne le dégage qu'en présence d'un acide, ce qui permet d'en régler la dépense. Si, par exemple, on abandonne ce sel à l'air, il se produira un dégagement très-lent de chlore, car il sera dû à l'action de l'acide carbonique, qui est un acide faible n'existant dans l'atmosphère qu'en proportions minimes.

Quand le chlore est employé pour désinfecter, il décompose l'acide sulfhydrique, l'ammoniaque et les miasmes, corps organiques hydrogénés. Guyton Morveau s'occupa d'une façon très-active de la désinfection par le chlore; ses premiers essais furent faits dans la cathédrale de Dijon, où des sépultures nombreuses avaient été faites, et ils eurent un plein succès.

La décoloration du chanvre et du lin consomme aujourd'hui beaucoup de chlore. C'est Berthollet qui fut le créateur de cette industrie; auparavant, on opérait ce blanchiment par l'exposition longtemps prolongée de ces tissus aux agents atmosphériques!

Si l'on se rappelle qu'il y a de l'ozone dans l'air, que l'ozone a les propriétés du chlore et notamment celle de décolorer les composés organiques, on est conduit à penser que dans le mode ancien de blanchiment l'ozone était, en grande partie au moins, l'agent actif.

Grâce à cette application de Berthollet, une grande quantité de prés qui servaient à étendre les toiles ont été rendus à l'agriculture.

La pâte à papier est également blanchie par le chlore. Les chimistes font un usage continuel du chlore pour chlorurer et oxyder dans leurs laboratoires.

## COMBINAISONS OXYGÉNÉES DU CHLORE.

364. Puisque le chlore et l'oxygène sont les deux corps les plus électro-négatifs que nous connaissions, puisque par conséquent leur analogie chimique est extrêmement grande, nous devons nous attendre à ce que leur affinité soit très-faible (55); l'expérience confirme cette idée, car ces deux corps ne s'unissent pas directement dans les conditions ordinaires. Cette faible affinité nous conduit à penser que ces mêmes corps doivent former un grand nombre de combinaisons. C'est ce que l'on constate, en effet; il en existe cinq, qui sont parfaitement définies, et deux autres qu'on peut considérer comme produites par l'union de deux des composés précédents.

Les cinq combinaisons sont :

l'acide hypochloreux.. $ClO$,
l'acide chloreux..... $ClO^3$,
l'acide hypochlorique. $ClO^4$,
l'acide chlorique..... $ClO^5$,
l'acide perchlorique.. $ClO^7$.

Les deux autres sont :

l'acide chlorochlorique.. $ClO^3, 2\,ClO^5$
l'acide chloroperchlorique $ClO^3, 2\,ClO^7$.

L'acide perchlorique est le seul stable de tous ces composés : il distille presque sans se détruire. Les autres détonent à une température peu élevée; dans leur décomposition ils fournissent du chlore et de l'oxygène, ce qui en fait des oxydants énergiques. Ils se détruisent avec dégagement de chaleur (199). L'acide chlorique, servant à préparer la plupart des autres composés, sera examiné le premier.

### ACIDE CHLORIQUE.

$ClO^5 = 75.50.$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Cl = | 47.00 | — 35.50 | — 443.20 | — 2 |
| $O^5$ = | 53.00 | — 40.00 | — 500.00 | — 5 |
| $ClO^5$ = | 100.00 | 75.50 | 943.20 | |

**Historique.** Il a été découvert par Gay-Lussac.

**Propriétés physiques.** — Cet acide, aussi concentré que possible, est huileux, coloré en jaune, soluble dans l'eau en toutes proportions.

365. **Propriétés chimiques.** — La chaleur le décompose en acide perchlorique, en chlore et en oxygène.

$$2\,ClO^5 = ClO^7 + Cl + O^3.$$

Son pouvoir oxydant énergique est le trait saillant de son histoire; il détruit les acides sulfureux, sulfhydrique, chlorhydrique :

$$\begin{aligned} ClO^5 + 5SO^2 &= Cl + 5SO^3 \\ ClO^5 + 5HS &= Cl + 5HO + 5S \\ ClO^5 + 5HCl &= 6Cl + 5HO. \end{aligned}$$

Lorsqu'il est concentré, il brûle les matières organiques à la température ordinaire : si l'on fait tomber quelques gouttes d'acide au maximum de concentration sur du papier, ce corps est immédiatement percé à jour; quand on en fait tomber une ou deux gouttes dans un verre contenant quelques centimètres cubes d'alcool, celui-ci prend feu.

L'acide chlorique neutralisé par les bases possède aussi des propriétés comburantes énergiques. Les chlorates déflagrent sur des charbons ardents; le soufre, le phosphore, le sulfure d'antimoine, les métaux, mêlés à ces sels, puis frottés ou frappés sur une enclume avec un marteau, détonent avec violence.

Les corps très-oxydants, le permanganate de potasse, l'acide nitrique fumant produisent une réaction inverse et le changent en acide perchlorique.

Il rougit la teinture de tournesol, mais ce phénomène ne dure qu'un instant; bientôt après, il agit comme oxydant et la décolore.

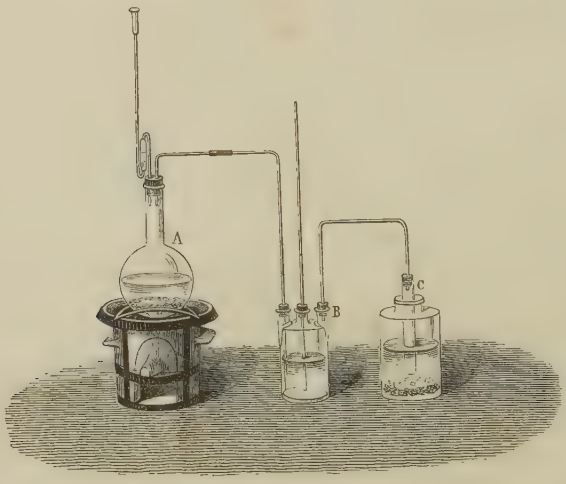
Il ne forme qu'une seule série de sels, dans lesquels il y a cinq fois plus d'oxygène à l'acide qu'à la base (86).

Le chlorate de potasse est à peu près le seul employé. On l'obtient en dirigeant un courant de chlore dans une solution

concentrée de potasse (*fig.* 154). La réaction s'exprime par l'égalité :

$$6\,Cl + 6\,KO = KO,ClO^5 + 5\,KCl.$$

Le chlorate se dépose en belles paillettes nacrées pendant l'opération, le chlorure de potassium reste dissous dans la liqueur.




(Fig. 154.)

Le chlore, produit dans le ballon, se débarrasse de l'acide chlorhydrique qu'il a pu entraîner dans l'eau du flacon B et se rend ensuite par un tube large C dans la solution de potasse. Si ce tube avait le calibre ordinaire des tubes à gaz, il s'engorgerait bientôt par suite du dépôt du chlorate.

On fabrique ce sel en grand par la double décomposition du chlorate de chaux et du chlorure de potassium.

Le chlore contenu dans les chlorates n'est pas précipitable par les réactifs ordinaires, par le nitrate d'argent notamment. La liqueur reste parfaitement limpide parce que le chlorate d'argent est soluble dans l'eau.

* 366. **Analyse de l'acide chlorique.** — La composition de

l'acide chlorique se déduit de l'analyse du chlorate de potasse.

1° On calcine un poids déterminé P de ce sel dans une cornue de verre peu fusible, et on pèse le chlorure de potassium $p$, résidu de cette opération :

$$KO, ClO^5 = KCl + O^6.$$

2° On dissout le chlorure de potassium dans l'eau chaude; on met la liqueur obtenue dans un verre à expérience, on y verse un excès de nitrate d'argent qui précipite tout le chlore à l'état de chlorure d'argent, on acidule le liquide, on lave 3 ou 4 fois ce chlorure par décantation, on le réunit dans une petite capsule de porcelaine tarée, on le dessèche, et on le calcine jusqu'à ce qu'il entre en fusion, puis on le pèse.

3° La composition de ce chlorure étant connue (358), on déduit de son poids la quantité de chlore $r$ qui était dans le poids de chlorate soumise à l'analyse; $p - r$ est le poids de potassium qui était dans le poids P de ce sel.

* 367. **Équivalent de l'acide chlorique.**

1° Il est égal à 75.5.

Supposons, pour plus de simplicité, qu'on fasse l'analyse en opérant sur :

122.5 de chlorate de potasse, son équivalent :

| | | |
|---|---|---|
| K | = | 39 |
| O | = | 8 |
| Cl | = | 35.5 |
| $O^5$ | = | 40 |
| $KO, ClO^5$ | = | 122.5 |

On obtiendra :

74.5 de chlorure de potassium et
143.5 de chlorure d'argent.

Or 143.5 de chlorure d'argent contiennent
35.5 de chlore (358)

Donc 74.5 de chlorure de potassium renferment
74,5—35,5 de chlore ou 39 de potassium.

On sait d'ailleurs que :

| | |
|---|---|
| | 39 de potassium |
| s'unissent à | 8 d'oxygène |
| pour former | 47 de potasse. |

Par conséquent :
il y a dans 122.5 de chlorate de potasse,

| | |
|---|---|
| | 47 potasse |
| | 35.5 chlore |
| et par différence | 40 oxygène dans l'acide |
| | 122.5 |

et l'équivalent de l'acide chlorique est 75.5, parce que c'est la quantité de cet acide qui s'unit à 47 de potasse.

2° *Formule de l'acide chlorique.*

Elle est $ClO^5$, car :

| | | | |
|---|---|---|---|
| | 35.5 de chlore | = | Cl |
| et | 40 d'oxygène | = | $O^5$ |
| | 75.5 | = | $ClO^5$ |

368. **Préparation.** On dissout du chlorate de potasse dans l'eau bouillante, et l'on verse de l'acide hydrofluosilicique dans la solution concentrée. Il y a décomposition du chlorate parce que l'hydrofluosilicate de potasse est moins soluble que lui (60) :

$$3\,(KO, ClO^5) + 2\,SiFl^3, 3\,HFl = 3\,(ClO^5\,HO) + 2\,SiFl^3, 3\,KFl.$$

| | | | |
|---|---|---|---|
| chlorate de potasse. | acide hydrofluosilicique. | acide chlorique. | hydrofluosilicate de potasse. |

On est obligé d'ajouter un excès d'acide hydrofluosilicique, parce que l'hydrofluosilicate de potasse se précipitant sous forme de flocons transparents, il est difficile de saisir le moment précis où l'on a mis la quantité d'acide nécessaire.

On filtre et l'on verse, dans la liqueur, de la baryte qui forme du chlorate de baryte soluble et de l'hydrofluosilicate de baryte insoluble, qu'on sépare du premier sel par un filtre.

On fait tomber de l'acide sulfurique goutte à goutte dans le chlorate, tant qu'il se forme un précipité de sulfate de baryte,

et l'on obtient, après filtration, une dissolution très-étendue d'acide chlorique qu'on évapore à un feu doux. On arrête l'action de la chaleur quand la liqueur jaunit, ce qui indique un commencement de décomposition, et l'on continue l'évaporation dans le vide. On obtient alors un liquide qui est constitué par de l'acide chlorique plus ou moins hydraté, coloré en jaune par des composés du chlore moins oxygénés.

## ACIDE PERCHLORIQUE.

$$Cl\,O^7 = 91{,}5$$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Cl | = 38,77 | — 35,5 | — 443,20 | — $2^v$ |
| $O^7$ | = 61,23 | — 56,0 | — 700,00 | — $7^v$ |
| $Cl\,O^7$ | = 100,00 | 91,5 | 1143,20 | |

**Historique.** — Ce corps a été découvert par le comte Frédéric Stadion et étudié par Sérullas et par Gay-Lussac.

369. **Propriétés.** — L'acide perchlorique monohydraté est un liquide incolore dont la densité est 1,782 à 15° 5. Il est extrêmement avide d'eau et s'y combine avec un dégagement de chaleur considérable. Abandonné à lui-même, il se détruit à la longue; il est décomposé violemment par le charbon de bois, le papier etc. (M. Roscoë).

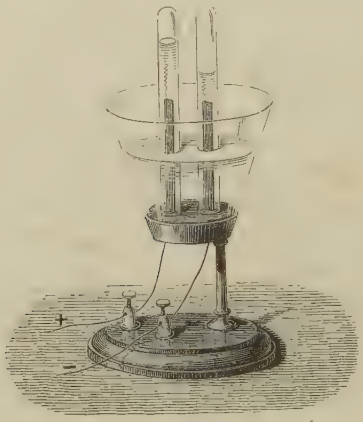
Il existe un deuxième hydrate $Cl\,O^7\,3\,HO$, qui se présente en beaux cristaux déliquescents, fondant vers 50°. Ce composé est plus stable que le précédent, car il ne se détruit pas spontanément. Il s'échauffe cependant au contact de l'eau et il attaque les matières organiques. Quand l'acide perchlorique est étendu, il n'est pas décomposé par la lumière, par les acides chlorhydrique, sulfureux et sulfurique; il n'attaque pas les matières organiques, il ne décolore pas la teinture de tournesol, mais il la rougit fortement.

370. **Composition.** — On la détermine exactement comme celle du chlorate de potasse (366). On trouve que la quantité d'oxygène de l'acide est sept fois plus grande que celle de la base, c'est-à-dire qu'elle est égale à 56 et que ces 56 sont unis à 35,5 de chlore. Comme l'acide perchlorique est monobasique

on en conclut que sa formule est $Cl\,O^7$, et que son équivalent est 91, 5.

371. **Préparation.** — Nous avons constaté la production de cet acide : 1° dans la décomposition incomplète du chlorate de potasse par la chaleur (préparation de l'oxygène), 2° dans la destruction de l'acide chlorique par la chaleur (365).

3° Il se produit quand on électrolyse une solution aqueuse de chlore ou d'acide chlorhydrique. Le chlore et l'oxygène se rencontrent à l'état naissant au pôle positif et s'unissent pour donner naissance à ce composé (M. Riche) (*fig.* 155).



(Fig. 155.)

4° On l'obtient encore en versant de l'acide sulfurique sur du chlorate de potasse : le mélange brunit et dégage un gaz jaune-verdâtre qui est l'acide hypochlorique.

La réaction est la suivante :

$$2\,(SO^3\,HO) + 3\,(K\,O, Cl\,O^5) = 2\,Cl\,O^4 + K\,O,\,Cl\,O^7 + 2\,(K\,O, SO^3) + 2\,HO.$$

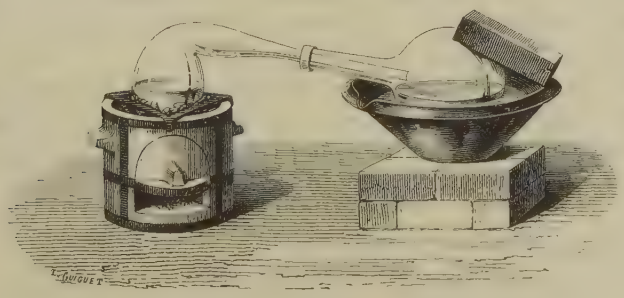
Il faut faire l'opération dans un vase largement ouvert, comme une capsule en porcelaine, et chauffer légèrement au bain-marie, car l'acide hypochlorique est éminemment explosible. Les deux sels de potasse restent dans la capsule; on profite,

pour séparer ces sels, de la solubilité très-faible du perchlorate de potasse. Le perchlorate de potasse pur ne se colore nullement par l'acide sulfurique.

Jusqu'à ces années dernières, on retirait l'acide perchlorique du perchlorate de potasse, par un procédé calqué sur celui qui nous a servi à préparer l'acide chlorique, avec cette différence qu'à la fin de l'opération on chassait l'eau sous l'influence de la chaleur, parce que l'acide perchlorique est plus stable que l'acide chlorique.

On peut traiter directement le perchlorate par l'acide sulfurique, et si l'on fait réagir, par exemple, une partie de perchlorate et quatre parties d'acide sulfurique concentré, on obtient de l'acide perchlorique monohydraté, c'est-à-dire aussi concentré que possible. Cette préparation n'est pas sans danger, car l'acide perchlorique à cet état n'est pas stable comme l'acide étendu, et il peut détoner si la température est trop élevée; d'autre part, une grande partie de cet acide se détruit à la distillation; enfin il est à peu près impossible de l'obtenir tout à fait débarrassé d'acide sulfurique.

Il est rare qu'on ait besoin d'acide perchlorique monohydraté. Le plus souvent, on traite le perchlorate de potasse par l'acide hydrofluosilicique; on décante la solution d'acide perchlorique et on la distille (*fig.* 156). De l'eau passe d'abord;



(Fig. 156.)

l'acide perchlorique, étendu de 4 à 5 équivalents d'eau, distille vers 200°.

## ACIDE HYPOCHLORIQUE.

Synonyme : oxyde de chlore.

$$Cl\,O^4 = 67.5$$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Cl = | 52.56 | — 35.5 | — 443.20 | — 2[v] |
| $O^4$ = | 47.44 | — 32.0 | — 400.00 | — 4[v] |
| $Cl\,O^4$ = | 1000.0 | 67.5 | 843.20 | 4[v] |

**Historique.** — Ce corps a été découvert par Davy en 1814.

**Propriétés physiques.** — C'est un gaz jaune foncé, ayant l'odeur du chlore un peu modifiée. Sa densité est 2.32. Il se liquéfie quand on le fait arriver dans un vase entouré de glace, et il constitue alors un liquide rouge foncé qui bout à + 20°, et qui se solidifie en cristaux dans un mélange d'acide carbonique et d'éther. L'eau à 4° en dissout 20 fois son volume.

372. **Propriétés chimiques.**— Il détone sous les influences les plus faibles, soit à l'état gazeux, soit à l'état liquide : la lumière solaire arrivant brusquement, un choc, une température de 50 à 60° suffisent. Le phosphore, le soufre, l'acide chlorhydrique le détruisent immédiatement. Si l'on met dans un verre à pied du chlorate de potasse, de l'eau et un fragment de phosphore, qu'on y fasse tomber ensuite par un tube effilé de l'acide sulfurique concentré, il se forme de l'acide hypochlorique dans le fond du verre. Cet acide réagit sur le phosphore, qui prend feu et brûle sous l'eau.

Ce corps attaque les métaux. Il décolore le tournesol et les autres matières organiques colorées. Il se comporte avec les bases comme l'acide hypoazotique; il ne s'y unit pas et se change en chlorite et en chlorate.

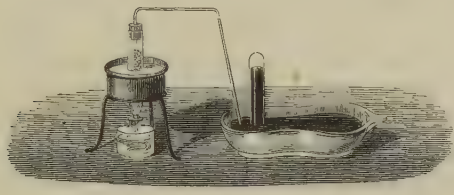
$$2\,KO + 2\,ClO^4 = KO,ClO^5 + KO,ClO^3.$$

* 373. **Composition.** — On devrait l'appeler hypochlorazotide. Son analyse calquée, aux résultats près, sur celle de l'acide hypochloreux (379), conduit à la formule $Cl\,O^4$ ou à un multiple.

Si l'on admet $ClO^4$, c'est parce que cette formule conduit à représenter les composés oxygénés du chlore par une série régulière et d'une simplicité remarquable. Mais la formule $Cl^2O^8$, qui exprime le mode de décomposition de cet acide par les bases, serait plus logique.

La formule $ClO^4$ représente quatre volumes formés, comme l'acide hypoazotique, avec une condensation d'un tiers par 4 volumes d'oxygène et 2 volumes de chlore.

374. **Préparation.** — Elle est difficile (*fig.* 157). On chauffe



(Fig. 157.)

dans un petit tube une partie de chlorate de potasse et 5 parties d'acide sulfurique, et on recueille le gaz sur le mercure. On ne doit agir que sur 5 à 10 grammes de chlorate. On chauffe le tube au bain-marie, mais il faut avoir soin que la partie seule où est le mélange soit dans l'eau, et refroidir le dessus de ce tube avec un papier imbibé d'eau froide; car s'il était chauffé, le gaz hypochlorique qui s'y trouverait, détonerait et ferait éclater l'appareil. Ce gaz ne peut pas être conservé sur le mercure, ce métal le décomposant assez rapidement.

Quand on n'a besoin que d'une dissolution de ce corps on remplace l'acide sulfurique par l'acide oxalique. L'opération se fait sans danger, mais le gaz est souillé d'acide carbonique.

## ACIDE CHLOREUX.

$$ClO^3 = 59.5$$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $Cl$ = | 59.63 | — 35.5 | — 443.2 | — $2^v$ |
| $O^3$ = | 40.37 | — 24.0 | — 300.0 | — $3^v$ |
| $ClO^3$ = | 100.00 | 59.5 | 743.20 | $3^v$ |

**Historique.** — Il a été découvert par M. Millon.

**Propriétés physiques.** — C'est un gaz un peu plus jaune que le chlore, doué de son odeur un peu modifiée. Sa densité est 2.646. Il se liquéfie dans un mélange d'acide carbonique et d'éther. L'eau en dissout 5 à 6 fois son volume et prend une couleur jaune d'or remarquable.

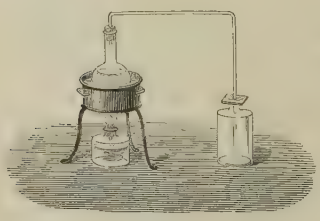
375. **Propriétés chimiques.** — Il est peu stable, détone avec violence, à 50° ou 60°, ou en présence de beaucoup de corps, et notamment du phosphore, du soufre et de l'arsenic.

Il attaque le mercure plus rapidement encore que l'acide hypochlorique. C'est un acide défini, mais très-faible; il ne s'unit aux bases qu'avec lenteur; les sels alcalins sont solubles dans l'eau, les autres sont en général insolubles ou peu solubles.

*376. **Analyse.** — Pour l'analyser, on détermine la composition du chlorite de plomb. Sa formule est $ClO^3$ et son équivalent est 59.5, parce que c'est la quantité qui fait des chlorites neutres avec 47 K O, 31 Na O, 116 Ag O. Les chlorites neutres sont, par convention, ceux qui renferment trois fois plus d'oxygène à l'acide qu'à la base.

377. **Préparation.** — On l'obtient par la désoxydation de l'acide chlorique. On peut réaliser cette action au moyen de divers agents : les principaux sont le bioxyde d'azote, l'acide tartrique et l'acide arsénieux.

Ce dernier est ordinairement employé; on met dans un petit ballon (*fig.* 158) 3 parties d'acide arsénieux et 4 parties de chlorate de potasse pulvérisés, et on verse sur ce mélange 12 parties d'acide azotique pur et 4 parties d'eau; le ballon doit être rempli aux trois quarts environ. Si l'acide nitrique n'est pas pur, ou si l'on chauffe trop, il se produit une explosion par suite de la trop grande rapidité de la réaction; le gaz se décompose au fur et à mesure avec production de lumière.



(Fig. 158.)

On doit chauffer légèrement le ballon au bain-marie et avoir soin d'entourer le col avec du papier mouillé. Le gaz étant attaqué par le mercure doit être recueilli dans des flacons pleins d'air ou dans de l'eau.

## ACIDE HYPOCHLOREUX.

$$Cl\,O = 43.5$$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Cl = | 81.59 | — 35.5 | — 443.20 | — $2^v$ |
| O = | 18.41 | — 8.0 | — 100.00 | — $1^v$ |
| Cl O = | 100.00 | 43.5 | — 543.20 | — $2^v$. |

**Historique.** — On doit sa découverte à M. Balard.

**Propriétés physiques.** — L'acide hypochloreux est un liquide rouge vermeil, bouillant à + 20°. Sa vapeur est jaune-verdâtre; elle est douée d'une odeur qui rappelle celles du chlore et de l'iode. Elle attaque vivement les organes respiratoires. Sa densité est 2.98.

L'eau en dissout 200 fois son volume environ.

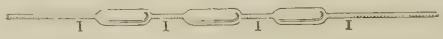
378. **Propriétés chimiques.** — Ce corps détone souvent, même à l'état liquide; une secousse un peu forte, imprimée au tube où il est renfermé, suffit quelquefois pour le détruire.

Ce gaz détone au soleil quand il est mêlé d'hydrogène. Le phosphore, l'arsenic, le potassium brûlent avec explosion lorsqu'on les met en contact avec lui. Il possède un pouvoir décolorant considérable.

Sa solution produit des phénomènes d'oxydation que l'oxygène et le chlore lui-même n'opèrent pas d'ordinaire. Elle partage avec le bioxyde d'hydrogène la propriété de changer immédiatement le sulfure de plomb, qui est noir, en sulfate de plomb, qui est blanc; elle oxyde l'acide oxalique et le transforme en acide carbonique. Cette solution doit être conservée à l'abri des rayons du soleil, parce qu'elle réagit sur l'eau dans ces conditions pour donner de l'acide chlorhydrique et de l'acide perchlorique.

*379. **Composition.** — Gay-Lussac l'a déterminée en décomposant l'acide hypochloreux par la chaleur.

On prépare ce gaz et on le fait rendre dans un tube étroit portant 4 ou 5 boules soufflées à la lampe (*fig.* 159).




(Fig. 159.)

On chauffe la partie de ce tube qui est en avant des boules. L'acide hypochloreux se décompose aux points chauffés, mais comme le tube est très-étroit la détonation qui en résulte est très-faible et ne peut pas occasionner sa rupture.

Quand l'expérience a duré quelque temps, on peut être sûr que les boules ne contiennent plus d'air, mais qu'elles renferment seulement le chlore et l'oxygène libres. On les ferme alors aux points I avec le dard d'un chalumeau, et on analyse séparément le gaz de chaque ampoule.

On pèse l'ampoule, soit $p$ son poids. On ouvre une de ses extrémités dans une solution très-faible de potasse qui absorbe le chlore. Quand le niveau de la potasse reste constant dans l'ampoule, on plonge celle-ci dans la solution de façon à ce que le niveau intérieur et le niveau extérieur coïncident; on bouche avec le doigt l'extrémité ouverte, on retourne l'ampoule et on la pèse après l'avoir bien essuyée : soit $p'$ son poids.

$(p' - p)$ est le poids de la solution de potasse qui tient la place occupée par le chlore.

On remplit alors toute l'ampoule avec la solution de potasse et on la pèse : soit $p''$ son poids.

$(p'' - p')$ est le poids de la solution de potasse qui tient la place occupée par l'oxygène.

Comme la densité de cette solution est la même dans l'un et l'autre cas, ces deux poids sont entre eux comme les volumes de chlore et d'oxygène dont l'union constitue l'acide hypochloreux.

$$\text{Or} \quad \frac{p' - p}{p'' - p'} = 2$$

En conséquence, le chlore et l'oxygène se trouvent dans le rapport de deux volumes du premier à un volume du second.

**Vérification.** —La considération des densités sert de vé-

rification à cette analyse et montre de plus que ces éléments sont condensés dans ce composé comme l'oxygène et l'hydrogène le sont dans l'eau.

En effet, si l'on ajoute

| | |
|---|---|
| au poids d'un volume de chlore. . . | 2.440 |
| le poids d'un-demi volume d'oxygène. . | 0.552 |
| on obtient le nombre. | 2.993 |

qui est fort peu éloigné de la densité de l'acide hypochloreux.

*380. **Équivalent.** — Si l'on rapporte cette composition à l'équivalent du chlore $2^v$, on voit :

1° que ce corps renferme un volume d'oxygène,

2° que sa formule est Cl O,

3° que cette formule représente 2 volumes, et

4° que son équivalent est 43,5.

Ce nombre représente l'équivalent vrai de l'acide hypochloreux, car 43.5 est la quantité d'acide hypochloreux qui sature 47 de potasse, c'est à dire l'équivalent de cette base.

M. Balard a fait connaître un moyen plus simple pour analyser cet acide : l'acide hypochloreux est détruit par le gaz chlorhydrique en chlore et en eau.

$$H\,Cl + Cl\,O = 2\,Cl + H\,O.$$

Il faut employer 4 volumes du dernier pour décomposer 2 volumes d'acide hypochloreux, et il en résulte 4 volumes de chlore.

On verra prochainement que 4 volumes d'acide chlorhydrique contiennent 2 volumes de chlore : donc les 2 volumes d'acide hypochloreux renfermaient 2 volumes de chlore. Ils contenaient en outre un seul volume d'oxygène, car 4 volumes d'acide chlorhydrique renferment 2 volumes d'hydrogène, et l'eau est formée d'un volume d'oxygène pour 2 volumes d'hydrogène.

381. **Emplois.** — Gay-Lussac a reconnu que le pouvoir décolorant d'un volume d'acide hypochloreux est égal au pouvoir décolorant de deux volumes de chlore, ou, ce qui revient au même, que l'acide hypochloreux décolore deux fois plus que

le chlore qu'il renferme; il faut donc admettre que l'acide hypochloreux agit non-seulement par son chlore, mais encore par l'oxygène naissant que contient la liqueur au moment où la décoloration a lieu, et qu'un volume d'oxygène décolore précisément comme deux volumes de chlore.

Ce dernier fait s'explique sans difficulté, si l'on admet que la décoloration et la désinfection sont dues à une deshydrogénation; car 1 volume d'oxygène s'unit à 2 volumes d'hydrogène exactement comme 2 volumes de chlore.

On comprend dès lors l'immense importance de l'acide hypochloreux et la préférence dont il doit jouir, comparativement au chlore. Cet acide n'est pas employé à l'état de liberté pour la désinfection et la décoloration, mais on fait un fréquent usage des mélanges des hypochlorites alcalins avec les chlorures correspondants; ces mélanges sont connus dans les arts sous les noms de chlorures désinfectants et décolorants.

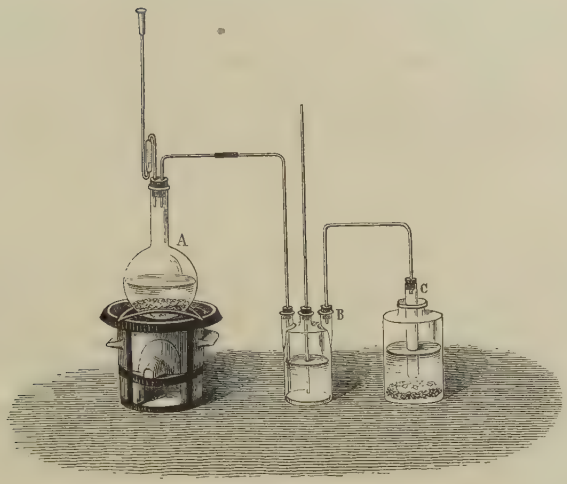
On nomme eau de Javel celui de ces composés qui est formé par la potasse, $KO, Cl\,O + K\,Cl$; l'eau de Labarraque renferme la soude au lieu de la potasse, $Na\,O, Cl\,O + Na\,Cl$; enfin le chlorure de chaux a pour composition $Ca\,O, Cl\,O + Ca\,Cl$.

Ce dernier est de beaucoup le plus important, ce qu'il faut attribuer à son bas prix et à la commodité de son emploi. C'est une poudre blanche facilement transportable dans des barils, ne donnant du chlore qu'au contact des acides, n'en fournissant qu'une quantité proportionnelle à celle de l'acide employé, et susceptible d'en dégager 110 à 120 litres par kilogramme.

* 382. **Préparation des chlorures décolorants.** — Pour les fabriquer, on fait passer du chlore dans une solution froide et étendue de potasse ou de soude (*fig.* 160), ou dans un lait de chaux. La réaction est analogue dans les trois cas :

$$2\,Ca\,O + 2\,Cl = Ca\,O, Cl\,O + Ca\,Cl.$$

Les chlorures de potassium, de sodium, de calcium ne jouissent pas des propriétés décolorantes comme les hypochlorites; dès lors, il semble que la moitié du chlore qui est entrée dans les chlorures décolorants se trouve perdue. Il n'en est rien : ces chlorures décolorants possèdent un pouvoir dé-




(Fig. 160.)

colorant égal à celui du chlore qui est intervenu dans leur fabrication ; en effet, ils dégagent deux équivalents de chlore au contact d'un acide fort comme l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique.

$$CaO,ClO + CaCl + 2(SO^3HO) = 2(CaO,SO^3) + 2HO + 2Cl.$$
$$CaO,ClO, + CaCl + 2HCl = 2\,CaCl + 2HO + 2Cl.$$

En présence d'un acide faible comme l'acide carbonique, il se forme un équivalent d'oxygène *à l'état naissant*, qui remplace l'équivalent de chlore du chlorure alcalin :

$$CaO,ClO + CaCl + CO^2 = CaCl + CaO,CO^2 + Cl + O.$$

383. **Préparation de l'acide hypochloreux.** — La décomposition des hypochlorites alcalins au contact des acides les plus faibles montre qu'on ne peut pas recourir à ce moyen pour préparer l'acide hypochloreux.

On y arrive en substituant aux bases fortes les bases très-faibles, comme l'oxyde de mercure, qui n'ont aucune tendance à s'unir avec l'acide hypochloreux.

On obtiendra très-facilement une dissolution de cet acide en

agitant avec du gaz chlore de l'oxyde rouge de mercure en poudre très-fine, délayée dans un peu d'eau. L'opération se fait dans des flacons de chlore d'un litre ou deux, qu'on bouche et qu'on agite fortement après y avoir introduit l'oxyde de mercure. Il se forme un oxychlorure de mercure blanc qui se précipite en partie. La réaction s'exprime par l'égalité suivante :

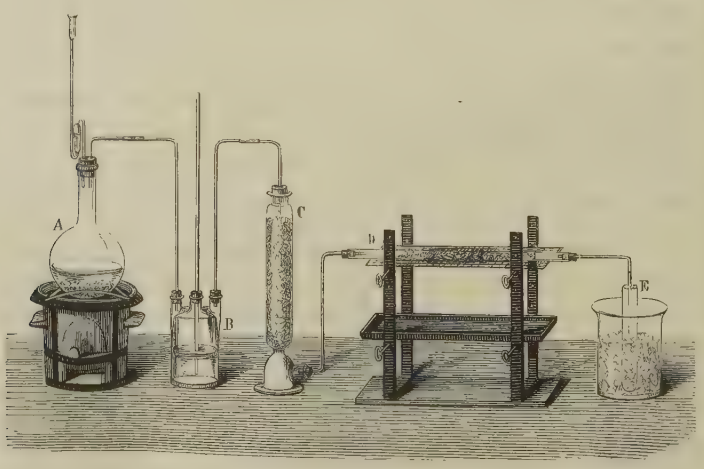
$$2\,HgO + 2\,Cl = HgO, HgCl + ClO.$$

Si l'on avait besoin de la solution d'acide hypochloreux pur, il faudrait distiller la liqueur dans le vide pour en séparer l'oxychlorure de mercure. Mais le procédé suivant, qu'a fait connaître M. Pelouze, permet d'obtenir sans difficulté l'acide hypochloreux, liquide, gazeux, ou dissous.

Il existe une modification isomérique de l'oxyde de mercure Hg O qui, au lieu d'être rouge comme le *précipité per se*, est jaune. Cette variété est beaucoup plus attaquable par le chlore sec que la première; on la prépare en versant de la potasse dans un sel de mercure renfermant l'oxyde Hg O, et en lavant, puis séchant à 300° environ le précipité obtenu.

On dirige un courant de chlore très-lent sur cet oxyde.

**Préparation de l'acide hypochloreux.** — 1° *Liquide* (*fig.* 161).




(Fig. 161.)

A. Ballon producteur de chlore.

B. Flacon laveur.

C. Éprouvette contenant de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique.

D. Tube horizontal contenant de l'oxyde jaune de mercure, délayé dans de la pierre ponce calcinée, pour ralentir l'action. On le refroidit, dans le même but, avec un papier mouillé d'eau froide.

E. Tube où l'acide se condense ; ce tube est entouré d'un mélange de glace et de sel.

2° *Acide gazeux.* — On obtient cet acide à l'état gazeux en remplaçant le tube E par des flacons secs pleins d'air, ou même en dirigeant le gaz dans des flacons pleins de mercure, car ce métal l'attaque lentement.

3° *Solution.* — Si l'on se proposait simplement de préparer une dissolution d'acide hypochloreux, on supprimerait l'éprouvette qui sert à dessécher le chlore, et on recueillerait le gaz, au sortir du tube horizontal, dans un flacon contenant de l'eau.

## RÉCAPITULATION.

384. L'équivalent de l'oxygène en poids étant 8 (120), il était logique de représenter l'équivalent du chlore par 35,5, parce que c'est ce poids de chlore qui s'unit à 8 d'oxygène dans l'acide hypochloreux (1er degré d'oxydation du chlore).

L'équivalent du chlore étant fixé d'après cette considération et d'autres énoncées (358), il était naturel de rapporter à ce poids 35.5 de chlore la composition des cinq composés oxygénés de ce corps.

En agissant ainsi, l'on a :

| | | | |
|---|---|---|---|
| 1° Acide hypochloreux. . . | Chlore. . . | 35.5 | |
| | Oxygène. . | 8.0 | |
| | | 43.5 | |
| 2° Acide chloreux . . . . . | Chlore. . . | 35.5 | |
| | Oxygène. . | 24.0 | $= 3 \times 8$ |
| | | 59.5 | |

| | | | |
|---|---|---|---|
| 3° Acide hypochlorique. . . | Chlore. . . | 35.5 | |
| | Oxygène. . | 32.0 | $= 4 \times 8$ |
| | | 67.5 | |
| 4° Acide chlorique. . . . . | Chlore. . | 35.5 | |
| | Oxygène. | 40.0 | $= 5 \times 8$ |
| | | 75.5 | |
| 5° Acide perchlorique. . . . | Chlore. . | 35.5 | |
| | Oxygène. | 56.0 | $= 7 \times 8$ |
| | | 91.5 | |

Donc en rapportant à 35.5 de chlore la composition des cinq composés oxygénés du chlore, on est conduit à donner à ces corps les formules les plus simples possibles, car les quantités d'oxygène unies au même poids de chlore sont entre elles comme les nombres 1 : 3 : 4 : 5 : 7.

Ces formules les plus simples sont aussi les formules rationnelles pour quatre de ces composés.

En effet, ces composés étant acides et monobasiques, leur équivalent nous est imposé par la règle (89).

| | | | |
|---|---|---|---|
| 43,5 d'acide hypochloreux | | 47 KO | $= 39$ K $+ 8$ O |
| 59,5 » chloreux | saturent : | 31 NaO | $= 23$ Na $+ 8$ O |
| 75.5 » chlorique | | etc. | etc. etc. |
| 91,5 » perchlorique | | | |

Par conséquent, ces poids et par suite les formules données plus haut, représentent les équivalents vrais et les formules vraies de ces acides.

Comme l'acide hypochlorique ne s'unit pas aux bases, il n'y a pas de raison pour attribuer à ce corps la formule $ClO^4$ plutôt que les formules multiples $Cl^2O^8$, $Cl^3O^{12}$ etc.; si l'on adopte la première, c'est pour le faire rentrer dans la série simple formée par les quatre autres; mais on peut dire que 67.5 est un des nombres proportionnels de cet acide plutôt que son équivalent.

# COMBINAISON HYDROGÉNÉE DU CHLORE.

## ACIDE CHLORHYDRIQUE.

Synonymes : Acide marin. Acide muriatique. Esprit de sel.

$$HCl = 36.5$$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| H = | 2.74 — | 1.0 — | 12.50 — | 2v |
| Cl = | 97.26 — | 35.5 — | 443.20 — | 2v |
| HCl = | 100.00 | 36.5 | 455.70 | 4v |

385. **Historique.** — La découverte de ce corps remonte aux premiers temps de l'alchimie. Basile Valentin le décrit sous le nom d'*Esprit de sel*, et indique la manière de l'obtenir, en calcinant un mélange de vitriol de vert et de sel ordinaire. Glauber le prépara plus tard en traitant le sel par l'acide sulfurique. On le connut seulement en solution dans l'eau jusqu'en 1772, où Priestley l'isola à l'état gazeux.

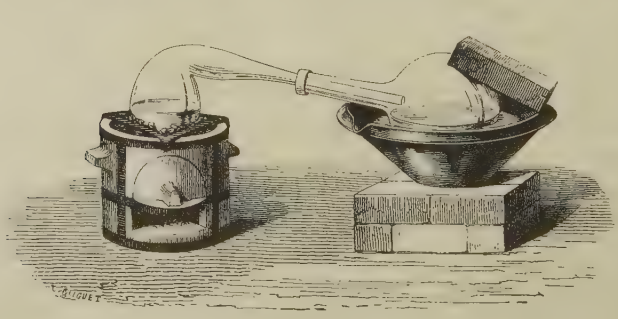
Ses propriétés acides avaient fait admettre que c'était un corps oxygéné. Les travaux de Gay-Lussac et Thénard et de Davy apprirent qu'il renfermait de l'hydrogène même lorsqu'il était tout à fait anhydre. Gay-Lussac et Thénard émirent l'hypothèse que ce corps pourrait être considéré tout aussi bien comme un hydracide que comme un oxacide ; mais Davy énonça d'une façon positive que c'était un hydracide. Ce fut cette découverte qui l'amena à la théorie que nous avons fait connaître sur la constitution des acides (310), théorie qui peut se résumer en ces mots : *Tout acide est nécessairement hydrogéné ; quand il réagit sur une base pour donner un sel, il échange simplement son hydrogène contre le métal renfermé dans cet oxyde.*

**Propriétés physiques.** — L'acide chlorhydrique est un gaz incolore, doué d'une odeur piquante et d'une saveur acide très-prononcées. Il rougit le tournesol à la manière des acides les plus forts. Il est très-corrosif en raison de cette grande acidité, et il désorganise les tissus animaux ; il provoque la toux lorsqu'il pénètre dans les organes respiratoires. Sa densité est 1.247, ce qui donne $1^{gr}.612$ pour le poids du litre.

386. **Action de l'eau.** — Il est extrêmement avide d'eau. Quand on l'introduit dans une éprouvette contenant de l'air sec, la transparence n'en est nullement altérée; mais si l'air est humide, il se produit d'abondantes fumées, qui sont dues à ce que cet acide s'empare de l'humidité pour former un hydrate dont la tension de vapeur est trop faible pour qu'il puisse rester à l'état latent dans l'air, et qui se précipite alors sous forme de brouillard.

L'eau en dissout 480 fois son volume à 0° (395). Son affinité pour l'eau est telle que si l'on met en contact avec de l'eau une cloche remplie de gaz chlorhydrique parfaitement pur, cette cloche est brisée. Il faut toujours avoir soin d'entourer d'un linge le fond de la cloche. Si le gaz n'est pas pur, la dissolution est beaucoup plus lente; cependant on casse encore la cloche quand l'acide chlorhydrique renferme une ou deux bulles d'air. Cette dernière expérience ne réussirait pas avec le gaz ammoniac, quoique sa solubilité soit deux fois plus forte que celle du gaz chlorhydrique. Il faut attribuer cette différence à la cause suivante.

L'acide chlorhydrique ne se dissout pas simplement dans l'eau comme le gaz ammoniac; il forme avec elle une véritable combinaison. En effet, si l'on soumet à la distillation une solution concentrée d'acide chlorhydrique (*fig.* 162), il s'échappe



(Fig. 162.)

d'abord une quantité considérable de gaz chlorhydrique, mais plus tard il distille un liquide de composition constante, car

un thermomètre placé dans la cornue indique une température de 110° et cette température se maintient fixe jusqu'à la fin de la distillation.

Si l'on distille, au contraire, une solution étendue de gaz chlorhydrique, il passe d'abord de l'eau presque pure. Mais la température s'élève peu à peu de 100° à 110°, et elle reste encore stationnaire à ce point jusqu'à la fin de la distillation.

Ce liquide est un hydrate défini, puisque son point d'ébullition est constant. Il a pour formule :

$$H\,Cl + 16\,HO.$$

Sa densité est 1.10. Quelques auteurs admettent l'existence de deux autres hydrates d'acide chlorhydrique, mais leur existence ne nous semble pas démontrée. Le premier est l'hydrate

$$H\,Cl + 6\,HO,$$

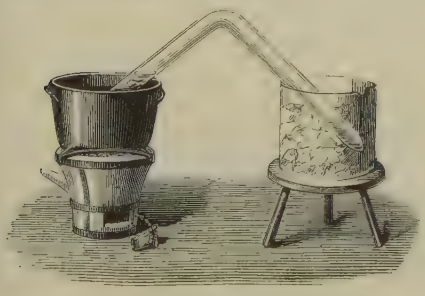
qui constitue la dissolution d'acide chlorhydrique saturée à la température de 0°. Sa densité est 1.21. Le second est l'hydrate

$$H\,Cl + 12\,HO,$$

qu'on obtient en exposant à l'air l'hydrate précédent, tant qu'il laisse dégager des fumées. Sa densité est 1.12. Il bout vers 106°.

On tire parti des densités et des points d'ébullition de ces hydrates pour reconnaître la richesse des solutions d'acide chlorhydrique.

Dans les arts et même dans les laboratoires on fait rarement usage du gaz chlorhydrique; sa solution est, au contraire, un des réactifs les plus employés.



(Fig. 163.)

387. **Liquéfaction.** — Ce gaz a été liquéfié par Faraday, soit par une pression extrêmement considérable (*fig.* 163), soit par une tem-

pérature de — 80°. Il ne se solidifie pas dans le protoxyde d'azote à — 110°.

388. **Action de la chaleur de l'électricité.** — L'acide chlorhydrique se produisant à une température très-élevée n'est pas détruit par la chaleur. Il se décompose d'abord lorsqu'on le soumet à l'influence des étincelles électriques, mais la décompositon s'arrête bientôt et elle reste toujours partielle. On obtient, en effet, cet acide par le passage de l'étincelle électrique dans un mélange de chlore et d'hydrogène.

Ce corps éteint les corps en combustion. Il est sans action sur les métalloïdes, à l'exception du silicium.

389. **Action des métaux.** — Il se comporte avec les métaux comme l'eau, et l'on peut dire d'une façon générale qu'il est détruit par les métaux qui décomposent l'eau. L'action a lieu à une température peu élevée pour les métaux alcalins. L'acide chlorhydrique dissous attaque également un grand nombre de métaux,

$$H\,Cl + M = M\,Cl + H.$$

390. **Action des oxydes.** — *a. Protoxydes.* Avec les protoxydes, il fournit de l'eau et le chlorure correspondant,

$$H\,Cl + M\,O = M\,Cl + H\,O.$$

Non-seulement les chlorures se forment, comme les sels ordinaires, par l'action d'un acide et d'une base, mais encore ils se détruisent comme eux en présence de l'eau, sous l'influence du courant électrique, pour donner un acide et une base,

$$M\,Cl + H\,O = M\,O + H\,Cl$$

De là le nom de *sels haloïdes* que leur a donné Berzélius (de αλς, sel).

* *b. Autres oxydes.* — Si, au lieu de faire agir l'acide chlorhydrique sur un protoxyde, on le traite par un oxyde renfermant une plus forte proportion d'oxygène, trois cas peuvent se présenter.

1° Quand il existe un chlorure correspondant à cet oxyde, il prend naissance. Exemple : le sesquioxyde de fer,

$$Fe^2O^3 + 3HCl = Fe^2Cl^3 + 3HO.$$

2° Lorsqu'il n'existe pas de chlorure correspondant ou lorsque ce chlorure est extrêmement instable, il se forme en général du protochlorure, et l'excès de chlore se dégage. C'est cette réaction qui sert de base à la préparation du chlore :

$$MnO^2 + 2HCl = MnCl + Cl + 2HO.$$

Il paraît qu'il se forme d'abord du bichlorure de manganèse qui se détruit ensuite par la chaleur.

On a d'abord :

$$MnO^2 + 2HCl = MnCl^2 + 2HO$$

Puis :

$$MnCl^2 = MnCl + Cl.$$

On n'a pas isolé encore ce bichlorure de manganèse, mais on a remarqué, dans la préparation du chlore, que l'acide chlorhydrique prend d'abord une teinte brune très-foncée avant de dégager le chlore, et que cette teinte disparaît au fur et à mesure que le chlore se produit.

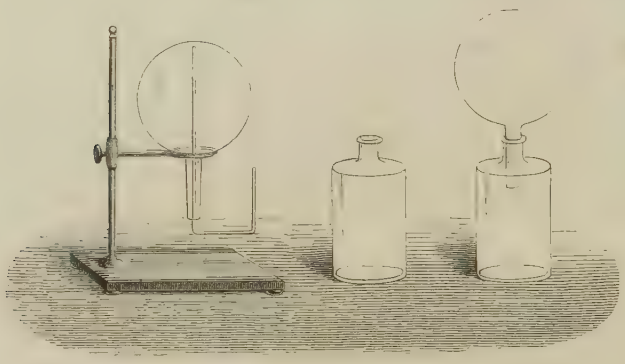
3° Dans quelques cas on obtient du bioxyde d'hydrogène : (Préparation de l'eau oxygénée.)

$$BaO^2 + HCl = BaCl + HO^2$$

391. **Réactifs.** — On reconnaîtra l'acide chlorhydrique à son acidité et à son action sur le nitrate d'argent, avec lequel il donne, comme le chlore et les autres chlorures, un précipité blanc caillebotté, insoluble dans les acides, soluble dans l'ammoniaque et dans l'hyposulfite de soude.

* 392. **Composition.** — On arrive à la composition de ce corps par la synthèse et par l'analyse.

1° *Synthèse.* — (*fig.* 164.) On choisit un ballon et un flacon



(Fig. 164.)

d'égale capacité, et l'on use à l'émeri le col du ballon dans celui du flacon, de façon à ce que la fermeture soit hermétique.

On remplit ensuite le ballon d'hydrogène sec et le flacon de chlore sec; on réunit les deux vases et on abandonne l'appareil à la lumière diffuse, après l'avoir retourné deux ou trois fois pour opérer le mélange.

Quand la couleur verte a disparu, on expose l'appareil pendant quelques minutes aux rayons solaires directs, pour achever la combinaison, et on sépare les deux vases sous le mercure.

Il ne se dégage aucun gaz et le mercure ne monte pas dans les vases : par suite, le volume n'a subi aucune variation pendant l'expérience. Il ne reste ni chlore ni hydrogène, car le mercure n'est nullement altéré par le gaz produit, et ce gaz est entièrement soluble dans l'eau.

En conséquence, l'acide chlorhydrique est formé de volumes égaux de chlore et d'hydrogène unis sans condensation.

2° *Analyse.* Elle est très-facile à répéter. On introduit dans une cloche courbe sur le mercure un volume connu de gaz chlorhydrique et un fragment de potassium (*fig.* 165). On chauffe ce métal : il absorbe l'oxygène et laisse un volume d'hydrogène égal à la moitié du volume primitif.

( Fig. 165. )

| | |
|---|---|
| Si l'on retranche de la densité de l'acide chlorhydrique | 1,2470 |
| la densité de l'hydrogène | 0,0346 |
| Il reste le nombre | 1,2124 |

qui est sensiblement égal à la demi-densité du chlore.

Les résultats de l'analyse confirment donc exactement ceux qu'avait fournis la synthèse : un demi-volume de chlore s'unit à un demi-volume d'hydrogène pour former un volume d'acide chlorhydrique.

*393. **Équivalent.** — Si l'on rapporte cette composition à deux volumes de chlore, qui représentent l'équivalent de ce corps, on voit que 2 volumes de chlore s'unissent à deux volumes d'hydrogène, ou à un équivalent, pour former 4 volumes d'acide chlorhydrique : 1° La formule la plus simple est donc H Cl.

2° Cette formule correspond à 4 volumes, puisque la combinaison a lieu sans condensation.

3° La formule H Cl conduit à l'équivalent 36.5,

| | | |
|---|---|---|
| Car | H | = 1 |
| et | Cl | = 35.5 |
| | | 36.5 |

4° Ce nombre représente l'équivalent vrai de cet acide, parce que si l'on traite l'acide chlorhydrique par la potasse, il faut 36,5 de cet acide pour décomposer 47 de potasse, c'est-à-dire

la quantité de potasse contenant 8 d'oxygène, et pour former un sel haloïde correspondant au sulfate de potasse et aux autres sels neutres de potasse,

$$H\,Cl + K\,O = K\,Cl + H\,O$$

394. **Préparation.** — On pourrait obtenir cet acide par l'union directe du chlore et de l'hydrogène, car nous avons fait remarquer (348) qu'un rayon de soleil combine ces deux corps d'une façon soudaine, que la lumière diffuse opère leur combinaison d'une façon plus lente, mais tout aussi certaine, et enfin que cette union a lieu sous l'influence de la chaleur et de l'étincelle électrique. Mais on n'use jamais de ces moyens, qui ne donneraient que de petites quantités d'acide chlorhydrique et qui le fourniraient à un prix élevé.

*Principes.* — On a toujours recours au procédé général sur lequel nous avons insisté lors de la préparation de l'acide sulfhydrique (339) : on attaque un chlorure par un acide.

Le choix de l'acide et du chlorure est de la plus haute importance. L'acide ne doit pas être volatil, car il se dégagerait avec l'acide chlorhydrique; il ne doit pas être oxydant, car il réagirait sur l'acide chlorhydrique et brûlerait son hydrogène. L'acide sulfurique réalise parfaitement ces conditions.

Le chlorure doit être choisi de telle façon qu'il se change en un oxyde basique, c'est-à-dire en un oxyde ayant de l'affinité pour l'acide sulfurique. Ce chlorure sera donc un protochlorure M Cl. Ce protochlorure ne sera pas quelconque; ainsi le chlorure de mercure Hg Cl qui donnerait naissance à une base faible Hg O ne fournirait pas d'acide chlorhydrique, tandis qu'au contraire le chlorure de sodium Na Cl réussira parfaitement, en raison de l'énergie basique de la soude Na O. C'est d'ailleurs, de tous les chlorures, celui qui possède la moins grande valeur.

La réaction qui se passe est la suivante :

$$Na\,Cl + S\,O^3\,H|O = Na\,O, S\,O^3 + H\,Cl$$

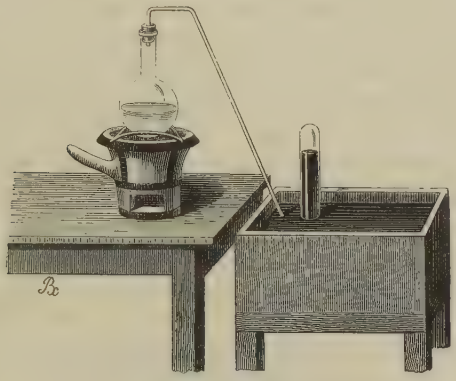
Trois affinités interviennent pour la déterminer :

1° l'affinité du métal pour l'oxygène.

2° l'affinité de l'oxyde métallique pour l'acide sulfurique.

3° l'affinité de l'hydrogène pour le chlore.

394 bis. **Préparation du gaz.** — Lorsqu'on se propose de recueillir le gaz chlorhydrique on emploie un ballon de 100 centimètres cubes environ, muni d'un tube abducteur qui se rend sur la cuve à mercure (*fig.* 166).



(Fig. 166.)

On introduit dans ce ballon 10 à 15$^{gr}$ de sel marin fondu, puis de l'acide sulfurique concentré, de façon à remplir le vase au tiers environ.

Si l'on employait du sel marin ordinaire, il se produirait une mousse abondante qui déborderait. On a peine à éviter cette mousse, même avec le sel fondu; on a remarqué qu'elle était moins forte si l'on mouillait le sel fondu avec un peu d'eau, qu'on jette ensuite en inclinant le ballon avant d'introduire l'acide. D'autre part, on ne peut pas employer un ballon un peu grand, sans quoi le gaz n'est jamais entièrement débarrassé d'air.

L'action, trop vive au début, s'arrête bientôt; il faut l'activer par la chaleur, mais toujours avec modération, car la mousse se reforme sans cesse.

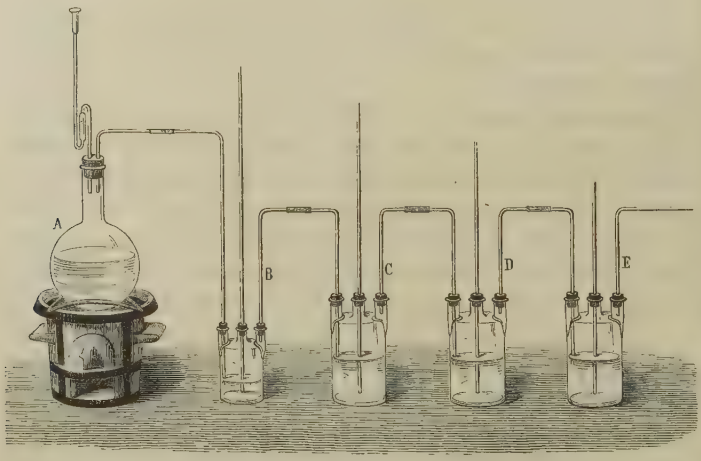
395. **Préparation de la solution dans les laboratoires.** — On se sert de l'appareil de Woulf. On place dans le ballon du sel cristallisé ordinaire, ou mieux du sel qui a été chauffé dans

une marmite de fonte jusqu'à ce qu'il cesse de décrépiter, puis on ajoute de l'acide sulfurique. Il se produit une mousse tellement abondante, quand on emploie le sel cristallisé, qu'on ne peut mettre l'acide que par petites portions par le tube en S.

Quelquefois, on remplace le sel par l'acide chlorhydrique du commerce, qui contient près de 500 fois son volume de gaz chlorhydrique, mais alors il faut faire tomber peu à peu l'acide sulfurique, car celui-ci chasse l'acide chlorhydrique avec une très-grande énergie de sa combinaison avec l'eau. On y arrive en faisant usage d'un entonnoir à robinet.

Le premier flacon retient l'acide sulfurique entraîné par l'acide chlorhydrique; on place dans ce vase un peu d'eau ou d'acide du commerce, qui, étant déjà saturé, ne dissout plus de gaz chlorhydrique.

Les tubes, par lesquels le gaz arrive dans l'eau distillée contenue dans les flacons suivants, plongent à peine dans ce liquide, parce que la solution d'acide chlorhydrique, étant plus lourde que l'eau, se rend au fond et que le gaz se trouve toujours, à son arrivée, en contact avec l'eau la moins saturée (*fig.* 167).




(Fig. 167.)

L'eau s'échauffe et augmente considérablement de volume. Aussi, convient-il de refroidir les flacons en les plaçant dans des vases pleins d'eau froide, et de ne pas les remplir au delà du tiers de leur hauteur.

396. **Fabrication dans les arts.** — L'acide chlorhydrique est préparé dans l'industrie sur une échelle immense, non pas tant pour lui-même que pour le sulfate de soude qui est produit en même temps, dans l'attaque du sel par l'acide sulfurique, et qui sert à fabriquer la soude artificielle et les savons.

Les appareils dans lesquels on décompose le sel par l'acide sulfurique sont des cylindres ou des fours.

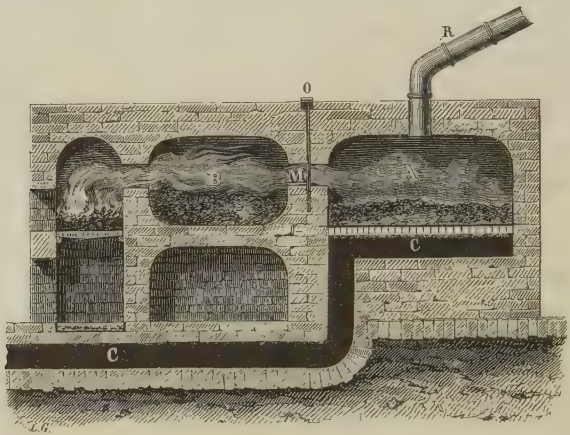
Les cylindres sont disposés comme ceux où l'on fabrique l'acide nitrique[1]. On charge et on décharge de même. On emploie de l'acide sulfurique concentré à 66°, parce qu'il attaque moins la fonte que l'acide plus étendu (*fig.* 168).

(Fig. 168.)

Le procédé des fours tend à se substituer au procédé précédent; le travail y est continu. La réaction de l'acide sulfurique sur le sel s'opère dans un vase en plomb, ce qui permet d'employer de l'acide sulfurique à 52°, tel qu'il sort des cham-

[1] Voir le paragraphe 221 pour les détails du procédé par les cornues

bres. Les fours sont en briques; leur forme est rectangulaire (*fig.* 169).




(Fig. 169.)

Le mélange est introduit dans le compartiment A dont la sole est une cuvette en plomb chauffée par les produits de la combustion, qui passent dans les carneaux placés au-dessous. L'acide chlorhydrique se dégage par le tuyau R et se condense dans des bonbonnes contenant de l'eau.

Le mélange d'acide et de sel devient d'abord très-liquide; au bout d'un certain temps il s'épaissit et le dégagement de gaz diminue. A ce moment, on fait passer la masse dans le réverbère B et l'on ferme le registre O. Le mélange redevient liquide; il se dégage une nouvelle quantité d'acide chlorhydrique, qui se rend avec les produits de la combustion dans les carneaux CC par des tuyaux partant du point M qu'on ne peut pas voir dans la figure.

Quand il ne se dégage plus d'acide chlorhydrique, on fait tomber le sulfate de soude dans la cave D.

Pendant que ce travail s'opère, on commence une deuxième opération dans la cuvette A, de sorte que la fabrication est continue.

Dans certains pays, comme à Marseille, la production de

l'acide chlorhydrique est si grande, par suite des masses de sulfate de soude dont on a besoin pour la fabrication des savons, qu'il est impossible de l'employer en totalité. Autrefois on le laissait se dégager dans l'air par la cheminée de l'usine, mais aujourd'hui, dans l'intérêt du voisinage, on force les fabricants à condenser cet acide et à le faire disparaître.

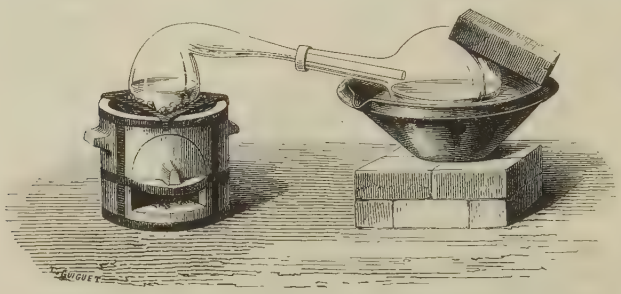
Les uns disposent, entre les fours et la cheminée, des galeries où l'on jette des blocs de calcaire qu'on renouvelle lorsqu'ils se sont changés en chlorure de calcium. D'autres, se trouvant auprès de collines de calcaire, creusent des canaux ascendants qu'ils ferment par une voûte de pierres calcaires mastiquées avec de l'argile. D'autres enfin, placés sur le bord de la mer, font parcourir aux gaz des galeries inclinées où tombe de l'eau, qui se perd dans la mer après avoir dissous l'acide.

Le sel marin employé à cette fabrication ne paye pas de droits à l'État, comme le sel qui sert aux autres usages; afin qu'on ne puisse pas le détourner et le faire servir à l'alimentation, on le dénature, avant de le vendre aux fabricants de sulfate de soude, en le mêlant à des matières goudronneuses.

397. **Purification.** — L'acide chlorhydrique du commerce contient d'ordinaire de l'acide sulfurique entraîné, de l'acide sulfureux provenant de l'action de l'acide sulfurique concentré sur les matières organiques qui sont dans le sel et sur la fonte des vases, du sesquichlorure de fer, et du chlorure d'arsenic quand l'acide sulfurique employé est arsénical.

Pour le purifier, on change l'acide sulfureux en acide sulfurique, au moyen d'une petite quantité de bioxyde de manganèse qui fournit du chlore; ce chlore décompose l'eau dont l'oxygène oxyde l'acide sulfureux; il détruit également les matières organiques. Il reste, le plus souvent, un léger excès de chlore; on s'en débarrasse au moyen de quelques gouttes de protochlorure de fer qui se transforme en sesquichlorure. On enlève le chlorure d'arsenic et l'acide sulfurique par le sulfure de barium. Si tout l'acide sulfurique n'a pas disparu, on y ajoute un peu de chlorure de barium. Le sulfure d'arsenic, le

sulfate de baryte se déposent. On décante le liquide et on le distille dans l'appareil suivant (*fig.* 170).



(Fig. 170.)

Les sels, provenant de l'eau ordinaire employée dans les arts, sont retenus dans la cornue avec les autres impuretés.

398. **État naturel.** — L'acide chlorhydrique se dégage des volcans en éruption. Il existe, mêlé à l'acide sulfurique, dans le Rio Vinagre, qui a sa source dans les environs d'un volcan de la chaîne des Andes ; ce torrent en contient $\frac{1 \text{ à } 2}{1000}$.

399. **Usages.** — Les usages de cet acide sont très-nombreux. Le plus important est la fabrication des chlorures décolorants et du chlore. On s'en sert également dans les arts pour la fabrication des chlorures d'étain et du sel ammoniac, pour l'extraction de la gélatine des os, et pour la dissolution des métaux soit à l'état de pureté, soit à l'état de mélange avec l'acide azotique. Ce mélange, très-employé pour l'attaque de l'or, constitue l'eau régale.

## EAU RÉGALE.

400. Si l'on met une feuille d'or dans deux ballons et qu'on verse dans l'un de l'acide chlorhydrique et dans l'autre de l'acide nitrique, chaque liqueur reste incolore et l'or est inattaqué ; mais, si l'on réunit ces acides, le liquide se colore presqu'aussitôt et l'or se dissout.

Cette propriété remarquable avait été reconnue par les al-

chimistes, qui appelèrent ce mélange *l'eau régale*, parce qu'il dissolvait l'or nommé par eux *le roi des métaux*. Le platine, qui reste inaltéré par l'action de l'acide azotique et de l'acide chlorhydrique isolés, se dissout également dans l'eau régale. Ce métal se trouve dans la liqueur à l'état de chlorure $Pt\,Cl^2$, et l'or à l'état de chlorure $Au^2\,Cl^3$.

Quand l'acide nitrique et l'acide chlorhydrique sont en présence, ils se décomposent mutuellement pour former du chlore et de l'acide hypoazotique, suivant l'égalité :

$$H\,Cl + Az\,O^5\,H\,O = Cl + Az\,O^4 + 2\,H\,O.$$

La présence du chlore naissant dans cette liqueur explique ses propriétés chlorurantes énergiques. Elle nous fait pressentir également que l'eau régale doit avoir un pouvoir oxydant considérable : en effet, elle change le soufre en acide sulfurique, l'arsenic en acide arsénique, etc.

Nous avons prouvé d'ailleurs (212. 3°) que l'acide nitrique contenant de l'acide hypoazotique était un oxydant beaucoup plus énergique que l'acide azotique pur.

Outre le chlore et l'acide hypoazotique, qui sont les produits terminaux de cette décomposition, il s'en forme intermédiairement deux autres qui n'interviennent pas dans les réactions de l'eau régale.

Le premier $Az\,O^2\,Cl^2$ est une vapeur rouge qui bout à — 7. Le second $Az\,O^2\,Cl$ est une vapeur plus difficilement liquéfiable encore. Les noms d'acide *hypochloroazotique*, donné au premier, d'acide *chlorazoteux* donné au second, montrent qu'on peut considérer le premier comme un dérivé de l'acide hypoazotique, par substitution du chlore à l'oxygène, et le second comme un dérivé de l'acide azoteux, par une substitution analogue.

L'eau régale se fait toujours par le simple mélange des deux acides; seulement on fait varier le rapport, suivant le but qu'on se propose. L'eau régale la plus ordinaire est formée par le mélange d'une partie d'acide azotique et de trois parties d'acide chlorhydrique.

# BROME. IODE.

L'étude détaillée du soufre et de ses combinaisons nous a pour ainsi dire dispensés d'examiner, au point de vue chimique, le sélénium, le tellure et leurs composés, parce que ces corps sont l'image fidèle des premiers. Il nous a suffi de décrire leurs propriétés physiques et les caractères de détail, car les traits généraux sont les mêmes.

Ce raisonnement s'applique beaucoup mieux encore, d'une part, au chlore que nous venons d'examiner en détail, et d'une autre, au brome et à l'iode qu'il nous reste à faire connaître.

Le chlore est un type auquel se rattachent d'une façon parfaite le brome et l'iode; aussi le mieux eût-il été d'étudier ensemble le chlore, le brome, l'iode et leurs composés, qui sont tous correspondants; mais le rôle considérable du chlore nous a contraints à examiner avec soin ses diverses propriétés. Il n'en est plus de même pour le brome et l'iode, qui sont beaucoup moins importants, et dans le but d'éviter des répétitions, nous allons en faire une commune étude.

Le brome se rapproche du chlore plus que l'iode; ses propriétés tiennent le milieu entre celles de ces deux corps.

401. **Préparation du brome avec les eaux mères des salines.** — M. Balard retira, en 1826, le brome des eaux mères des salines de la Méditerranée. Ce corps était caché en proportion minime parmi des quantités considérables de chlore. Comme toutes les propriétés chimiques qui auraient pu mettre sur la voie de son existence s'appliquent au chlore, il a fallu une très-grande sagacité et une extrême habileté pour déceler dans ce milieu l'existence de petites quantités d'un corps nouveau. M. Balard l'en retira par la distillation de ces eaux mères avec du bioxyde de manganèse et de l'acide sulfurique, et il le

sépara dans le produit distillé par l'agitation avec de l'éther qui dissout le brome seul. L'évaporation spontanée chassa l'éther et laissa le brome.

402. **Découverte de l'iode.** — L'iode a été découvert en 1811 par un salpétrier de Paris nommé Courtois, qui en remit un échantillon à Gay-Lussac. Ce savant en fit une étude approfondie dans un mémoire qui est resté comme un modèle dans les annales de la science.

403. **Extraction de l'iode des soudes de varechs.** — On retire aujourd'hui ces deux corps de certaines plantes marines qu'on nomme *varechs*. On les calcine dans des fosses; la cendre se nomme la soude de varech. On lave cette soude avec de l'eau, pour en retirer par cristallisation les sulfates et les chlorures alcalins, et l'on obtient une dernière eau mère dans laquelle se sont concentrés l'iode et le brome. C'est ce qu'on exprime d'ordinaire en disant : on retire l'iode et le brome des eaux mères des soudes de varechs.

Nous ferons remarquer, au sujet de cette origine, un fait vraiment curieux : c'est la faculté d'élection remarquable dont jouissent les varechs. Il y a dans l'eau de la mer 2 à 3 p. 100 de chlorure de sodium, et il ne s'y trouve que des traces d'iode, de brome et de potassium; or ces végétaux y absorbent ces trois composés si rares et ne prennent, relativement, qu'une faible proportion de chlore et de sodium.

Ces eaux mères contiennent, outre le bromure et l'iodure, des chlorures, des carbonates, des sulfates et surtout des sulfures, des sulfites et des hyposulfites.

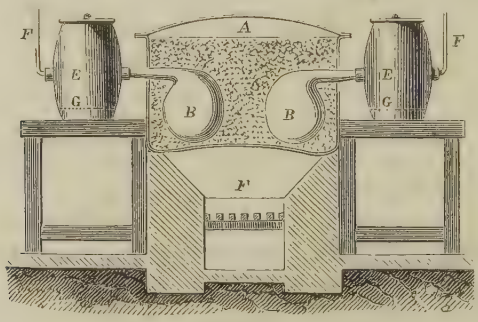
Si on les traitait par le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique, ces trois derniers composés dégageraient de l'acide sulfhydrique et de l'acide sulfureux qui gêneraient la préparation. On se débarrasse de ceux-ci en faisant bouillir la liqueur avec un faible excès d'acide sulfurique. On laisse reposer la solution, on la décante et on fait passer dans la liqueur un courant de chlore; l'iode se précipite seul d'abord, mais si l'on employait un excès de chlore, le brome serait précipité à son tour. Pour arriver à ne précipiter que l'iode, on fait un essai en petit, afin de déterminer la quantité de

chlore nécessaire pour chasser l'iode, et on se guide sur cet essai. Il n'y a nullement à craindre que le chlore chasse du brome avant que l'iode soit totalement précipité, car le brome expulse lui-même l'iode des iodures, de telle sorte que si du brome était mis en liberté, il enlèverait immédiatement le métal à l'iode restant en dissolution et se redissoudrait.

Le déplacement de l'iode par le brome est si rigoureux que si le brome était à meilleur marché que le chlore, on s'en servirait dans cette opération en place du chlore.

On est d'ailleurs guidé dans la précipitation par la couleur de la liqueur, qui jaunit quand le brome commence à être mis en liberté.

L'iode brut obtenu par ce moyen est lavé et séché. Autrefois on le changeait en iodure alcalin et on distillait cet iodure avec du bioxyde de manganèse et de l'acide sulfurique. On se contente aujourd'hui de le purifier par une sublimation effectuée dans des cornues en grès (*fig.* 171). Les cornues en grès




(Fig. 171.)

BB sont placées dans une caisse en fonte A remplie de sable; les vapeurs d'iode se condensent dans des récipients FF qui portent un double fond G, dans lequel l'eau entraînée s'égoutte. Chaque cornue contient 20 kilogrammes d'iode.

Si l'on avait à retirer l'iode d'un iodure pur, on l'extrairait, comme le chlore, par la réaction de l'iodure sur un mélange de bioxyde de manganèse et d'acide sulfurique.

$$MnO^2 + MI + 2(SO^3, HO) = MO, SO^3 + MnO, SO^3 + 2HO + I.$$

404 **Extraction du brome.** — Le brome se retire à son tour des eaux mères d'où l'iode s'est déposé. On pourrait le mettre en liberté par un courant de chlore ; mais comme un excès de chlore se combinerait au brome, on préfère distiller ces eaux avec du bioxyde de manganèse et de l'acide sulfurique, en mettant dans les récipients de l'acide sulfurique, qui ne se mêle pas au brome, mais qui, plus léger que lui, le recouvre et le préserve de l'évaporation. La réaction est calquée sur celle de la préparation du chlore et de l'iode.

$$Mn\,O^2 + K\,Br + 2\,(S\,O^3\,H\,O) = Mn\,O, S\,O^3 + K\,O, S\,O^3 + 2\,H\,O + Br.$$

*405. **Équivalents de ces corps.** — M. Dumas les a déterminés par une méthode d'une grande simplicité.

On fait passer un courant de chlore sec sur du bromure et

( Fig. 172. )

de l'iodure d'argent pesés avec soin. L'action est rapide et s'opère à froid (*fig.* 172) :

$$Ag\,Br + Cl = Ag\,Cl + Br\,Cl$$
$$Ag\,I + Cl = Ag\,Cl + Cl\,I$$

Le chlorure de brome et le chlorure d'iode étant volatils distillent, et le chlorure d'argent reste dans le tube où l'on fait l'expérience.

Pour être certain que tout le composé bromé et iodé soit décomposé, on maintient en fusion, dans le chlore, le chlorure d'argent formé, et l'on s'assure par plusieurs pesées que ce sel ne varie plus de poids.

En admettant pour le chlore l'équivalent 35.5, on trouve exactement 80 pour le brome et 127 pour l'iode. Comme le chlorure, le bromure et l'iodure d'argent sont isomorphes et doués de propriétés tout à fait analogues : 35.5 de chlore, 80 de brome et 127 d'iode sont parfaitement équivalents entre eux (76).

D'ailleurs, les nombres 80 de brome, 127 d'iode, fournissent, pour l'acide bromique et l'acide iodique, dont les sels sont isomorphes avec les chlorates, des formules correspondantes à celles de ces derniers. Ils donnent pour les bromures et les iodures les formules les plus simples; ces formules sont analogues à celles des chlorures qui leur sont isomorphes.

Ces équivalents représentent 2 volumes de vapeur comme l'équivalent du chlore.

## BROME.

Br = 80 (par rapport à 1 d'hydrogène).
Br = 1000 (par rapport à 100 d'oxygène).

406. **Propriétés physiques.**— Le brome est liquide à la température ordinaire; sa couleur est rouge foncé, son odeur est irritante et désagréable, ce qui lui a fait donner son nom (βρῶμος, fétidité); cette odeur a une certaine analogie avec celle du chlore.

Ce corps teint la peau en jaune; il attaque fortement les organes respiratoires. Sa densité est 2,966. Il se solidifie à — 20° en feuillets cristallins.

Sa tension de vapeur est considérable à la température ordinaire; quand on en laisse tomber quelques gouttes dans un ballon, elles disparaissent aussitôt et le ballon se colore en jaune orangé. On évite sa déperdition à l'état de vapeur en le conservant dans des flacons sous une couche d'acide sulfurique, qui

le recouvre sans s'y combiner. Il entre en ébullition à + 63°; la densité de sa vapeur est égale à 5.393, ce qui donne 6$^{gr}$ 973 pour le poids du litre.

Le brome est peu soluble dans l'eau; il forme avec elle un hydrate cristallisable vers la température de 0°. Il est plus soluble dans l'alcool; l'éther le dissout en proportions considérables. Le chloroforme, le sulfure de carbone, agités avec de l'eau bromée, enlèvent le brome à ces liquides et prennent une teinte rouge. Le brome teint en rouge orangé l'empois d'amidon.

407. **Propriétés chimiques.** — Une bougie brûle un instant dans la vapeur de brome et s'y éteint comme dans le gaz chlore. Ses propriétés sont la moyenne de celles du chlore et de l'iode; ses affinités générales sont moins puissantes que celles du chlore et plus puissantes que celle de l'iode.

Le phosphore, l'arsenic, l'antimoine, le potassium prennent feu quand ils tombent dans le brome, comme lorsqu'on les plonge dans le chlore. L'opération se fait dans des tubes bouchés par un bout. Elle s'exécute sans danger si le tube contenant le brome est fixé au milieu d'une cloche; on fait tomber dans le tube de très-petits fragments des corps à brûler.

Le brome ne s'unit pas directement à l'hydrogène, semblable en ce point à l'iode. Sa vapeur décompose l'eau comme le chlore. Son pouvoir décolorant est plus faible que celui du chlore, plus fort que celui de l'iode.

408. **Dosage du brome.** — Ce corps est précipité par les sels d'argent en blanc jaunâtre : le précipité est insoluble dans l'acide nitrique et peu soluble dans l'ammoniaque; il se dissout dans l'hyposulfite de soude.

409. **État naturel.** — On trouve le brome dans l'eau de la mer, dans la plupart des salines. L'eau de la mer Morte renferme 3 grammes environ de bromure de magnesium par mètre cube. Le bromure d'argent est associé au chlorure et à l'iodure dans les minerais du Mexique. Les mines d'argent de Huelgoat en Bretagne en renferment de petites proportions. En général, ses composés se rencontrent associés à des composés correspondants du chlore et de l'iode.

**Usages.** — La photographie commence à en consommer

d'assez grandes quantités. On l'a recommandé pour le traitement du croup, de l'angine couenneuse, pour la guérison de la morsure des serpents venimeux; il paraît même combattre les effets terribles du curare, le poisson des flèches des Indiens. On en fait un fréquent usage dans les recherches de chimie organique.

## IODE.

I = 127 (par rapport à 1 d'hydrogène).
I = 1587 (part rapport à 100 d'oxygène).

410. **Propriétés physiques.** — L'iode est solide à la température ordinaire et se présente sous forme de paillettes grises douées de l'éclat métallique. On l'obtient parfaitement cristallisé par une sublimation effectuée lentement vers 50° ou 60°, ou mieux encore en abandonnant au contact de l'air une solution saturée d'acide iodhydrique qui se décompose peu à peu et fournit des cristaux isolés qui peuvent acquérir un volume assez considérable. Il possède une légère odeur de chlore; il colore la peau en jaune, mais la tache n'est pas persistante. Sa densité est de 4.95.

L'iode fond à 107° en un liquide brun foncé; sa tension de vapeur est tellement forte à cette température que la majeure partie de l'iode se réduit en vapeur avant de fondre. Il entre en ébullition à 175° et il produit une vapeur violette d'une intensité et d'une richesse incomparables, teinte qui lui a valu son nom (ἰώδης, violet). La densité de cette vapeur est 8.716, ce qui donne 11,27 pour le poids du litre. Sa tension est sensible à froid : si l'on recouvre par une lame d'argent un vase contenant de l'iode, le métal jaunit ou prend une teinte violette par suite de la formation d'une légère couche d'iodure d'argent à sa surface. C'est en remarquant la rapidité avec laquelle cette pellicule d'iodure est détruite par la lumière que Daguerre a été conduit à la découverte qui a illustré son nom et qui est l'origine du daguerréotype et de la photographie.

411. **Solubilité. Réactifs.** — L'eau dissout environ $\frac{1}{7500}$ d'iode en prenant une teinte jaune; elle en dissout davantage

quand elle contient un iodure ou de l'acide iodhydrique, et elle se colore en brun foncé. On admet qu'il se forme alors un iodure plus ioduré que l'iodure dissous dans l'eau. L'alcool, l'éther dissolvent également l'iode en prenant une teinte brune; cette coloration est probablement due à ce que l'iode réagit, en partie au moins, sur ces corps.

L'iode se dissout aussi dans la benzine, dans le chloroforme et dans le sulfure de carbone; cette réaction est très-sensible, car si l'on agite ces liquides avec de l'eau ne renfermant que des traces d'iode ils prennent aussitôt une couleur améthyste.

Il est une autre réaction plus sensible encore : c'est la coloration bleue intense que des traces d'iode communiquent à l'empois d'amidon ou à l'eau qui a bouilli avec de l'amidon. Cette couleur disparaît à 70° ou 80°, elle reparaît par le refroidissement pour disparaître encore par la chaleur; chaque fois la teinte s'affaiblit et, après un certain nombre de colorations et de décolorations successives, elle cesse d'être visible : on peut par ce moyen déceler dans une liqueur $\frac{1}{1000000}$ d'iode. Cette coloration n'a lieu que lorsque l'iode est à l'état de liberté; si l'on met de l'amidon avec une solution d'iodure de potassium, on n'a pas la plus légère teinte bleue, mais elle paraît si l'on ajoute à la liqueur du chlore, du brome, de l'ozone, de l'acide azotique nitreux, etc. Il faut employer de préférence ce dernier réactif, parce qu'un excès des premiers ferait disparaître la coloration.

Cette décoloration s'opère très-facilement avec le chlore. L'eau en présence est décomposée, et il se forme de l'acide chlorhydrique; l'oxygène naissant s'unit à l'iode et fournit de l'acide iodique,

$$5\,Cl + 5\,HO + I = IO^5 + 5\,HCl.$$

On pourrait, il est vrai, régénérer la couleur en ajoutant à la liqueur de l'acide sulfureux, qui réduirait l'acide iodique,

$$IO^5 + 5\,SO^2 = 5\,SO^3 + I$$

mais il y aurait à craindre d'en mettre un excès, car l'avidité de l'acide sulfureux pour l'oxygène, jointe à l'affinité de l'iode

pour l'hydrogène amènerait encore la décomposition de l'eau et le changement de l'iode en acide iodhydrique,

$$I + SO^2 + HO = SO^3 + HI$$

412. **Propriétés chimiques.** — L'iode possède les propriétés générales du chlore et du brome. Son énergie est inférieure à la leur quand on essaye de l'unir à l'hydrogène et aux autres corps combustibles ; mais, inversement, il a plus d'affinité qu'eux pour l'oxygène et pour les corps plus comburants que lui ; comme ces corps sont très-peu nombreux, il en résulte que les affinités de l'iode sont plus faibles que celles du chlore et du brome.

413. **Dosage de l'iode.** — L'iode libre et les iodures solubles précipitent en jaune par le nitrate d'argent. L'iodure formé est insoluble dans l'acide nitrique et soluble dans l'hyposulfite de soude, comme le chlorure et le bromure, mais il est tout à fait insoluble dans l'ammoniaque.

L'iode précipite en jaune par les sels de plomb ; l'iodure obtenu se dissout dans un grand excès d'eau bouillante et se précipite par le refroidissement de ce liquide en belles paillettes nacrées. Il précipite aussi par les sels de mercure au maximum ; l'iodure Hg I qui se forme est d'un rouge magnifique et se redissout, soit dans un excès d'iodure, soit dans un excès du sel mercuriel.

On reconnaît et on dose toujours l'iode à l'état d'iodure d'argent.

**Essai de l'iode.** — Ce corps doit se vaporiser en entier et se dissoudre sans résidu dans la potasse et dans l'alcool.

414. **État naturel.** — On a signalé sa présence non-seulement dans l'eau de mer et dans les plantes marines, mais encore dans la plupart des eaux douces et des plantes aquatiques. On en a trouvé dans un grand nombre de houilles. L'iodure d'argent est un minerai d'argent : il se rencontre isolé au Chili ; au Mexique, il se trouve uni au chlorure et au bromure. Il constitue un des principes essentiels de certaines eaux minérales ; l'eau de Saxon (Valais) contient de notables proportions d'iodures. On en a trouvé dans les fragments d'aérolithes, et M. Chatin

affirme qu'il y en a même dans l'air, mais la question est encore controversée. Les bancs énormes de nitrate de soude du Chili renferment, à l'état d'iodate et d'iodure, des quantités d'iode assez considérables pour qu'on puisse l'en retirer avec avantage. A cet effet, après avoir déterminé les proportions d'iodures et d'iodates contenues dans ces nitrates, on précipite l'iode des iodates par l'acide sulfureux,

$$I O^5 + 5 SO^2 = 5 SO^3 + I,$$

puis on précipite l'iode des iodures par le chlore,

$$Cl + KI = KCl + I.$$

On ne doit pas employer un excès de chacun de ces réactifs (411).

La présence si fréquente de l'iode dans la nature et la proportion faible à laquelle on l'y trouve sont deux faits providentiels, car Coindet de Genève a fait voir que le goître et les affections glanduleuses sont guéris par l'iode employé à doses minimes, et il y a lieu de croire que si le goître est commun dans certains pays montagneux, c'est parce qu'on y boit de l'eau privée d'iode, provenant de la fonte des neiges.

415. **Usages.** — La photographie en consomme d'énormes quantités. On s'en sert pour préparer l'iodure rouge de mercure. Enfin on en fait un fréquent usage en médecine; les principaux médicaments iodés sont la teinture d'iode, l'huile iodée, l'iodure d'amidon et la dissolution d'iodure de potassium dans divers véhicules; on attribue les effets de l'huile de foie de morue à l'iode qu'elle contient.

## COMBINAISONS OXYGÉNÉES DU BROME ET DE L'IODE.

Puisque le brome et l'iode ont moins d'affinité que le chlore pour l'hydrogène et pour les métaux, ils doivent en avoir plus que lui pour l'oxygène. En effet, il y a moins de composés oxygénés du brome et de l'iode que de composés du chlore, et

l'acide bromique et l'acide iodique surtout sont plus stables que l'acide chlorique.

Il existe deux combinaisons oxygénées du brome : l'acide hypobromeux Br O, qui est à peine connu, et l'acide bromique $Br\,O^5$.

* 416. **Acide bromique. Propriétés.** — L'acide bromique ressemble à l'acide chlorique. Sa dissolution rougit d'abord le tournesol puis elle le décolore. La chaleur, les acides sulfureux et phosphoreux, les hydracides, l'alcool, l'éther, le décomposent. On ne l'a jamais obtenu privé d'eau; quand on veut le déshydrater par l'acide sulfurique, il se détruit.

**Préparation.** — On le prépare, à la façon de l'acide chlorique, par l'action du brome sur la potasse.

Tous les efforts entrepris dans le but d'isoler l'acide perbromique $Br\,O^7$ ont été infructueux.

La série des composés oxygénés de l'iode est plus complète que la série des composés du brome.

On connaît, d'une façon certaine,

l'acide hypoiodique. . $I\,O^4$,
l'acide iodique. . . . $I\,O^5$,
l'acide hyper-iodique. $I\,O^7$.

## * ACIDE IODIQUE.

$I\,O^5 = 167.$

| | | | |
|---|---|---|---|
| $I$ = | 76.03 — | 127 — | 1586 |
| $O^5$ = | 23.97 — | 40 — | 500 |
| $IO^5$ = | 100.00 | 167 | 2086 |

**Historique.** — Il a été découvert par Davy.

417. **Propriétés.** — On le connaît à l'état anhydre, et on l'obtient à cet état en calcinant ses hydrates, qui sont au nombre de deux :

l'hydrate $I\,O^5\,H\,O$
et l'hydrate $3\,(I\,O^5)\,H\,O$.

L'acide $IO^5\,HO$ est le mieux connu. Il est solide, cristallisable,

très-soluble dans l'eau; il rougit puis il décolore le tournesol.

Il est beaucoup plus stable que l'acide chlorique et l'acide bromique, car à 170° il se déshydrate sans se détruire; à une température plus élevée, il se décompose en iode et en oxygène. Il est réduit par les substances avides d'oxygène, par l'acide sulfureux notamment, et cette propriété est mise à profit pour reconnaître des traces de ce dernier acide. On le verse dans une solution mixte d'iodate de potasse et d'amidon; celle-ci se colore en bleu, mais il faut agir avec lenteur, car si l'on mettait un excès d'acide sulfureux elle se décolorerait (411).

L'acide iodique possède la propriété de s'unir avec un grand nombre d'acides et de former avec eux des composés cristallisables.

418. **Préparation.** — On le prépare par divers procédés.

1°. On traite l'iode à chaud par l'acide nitrique fumant, jusqu'à ce que tout l'iode ait disparu; la majeure partie de l'acide iodique cristallise par le refroidissement.

2°. On le prépare aussi par l'iodate de potasse en traitant la dissolution de ce sel par une dissolution d'azotate de baryte. Il se forme de l'iodate de baryte qui, étant très-peu soluble dans l'eau, se précipite. On lave ce sel, et on le décompose par une quantité convenable d'acide sulfurique étendu.

Quant à la préparation de l'iodate de potasse, on pourrait la réaliser comme celle du chlorate correspondant, en faisant bouillir une solution d'iode avec de la potasse, mais il est préférable de chauffer dans un ballon parties égales d'iode et de chlorate de potasse avec 5 parties d'eau et quelques gouttes d'acide azotique.

L'acide azotique chasse de sa combinaison avec la potasse une petite quantité d'acide chlorique. Celui-ci cède son oxygène à l'iode et le chlore se dégage. L'acide iodique formé met en liberté une nouvelle dose d'acide chlorique, en s'emparant de la quantité de potasse nécessaire à sa saturation, et l'opération se continue ainsi jusqu'à la destruction complète du chlorate.

Cette réaction est pleine d'intérêt, parce qu'elle montre d'une façon non douteuse que l'iode a plus d'affinité pour l'oxygène que le chlore.

On obtient d'ailleurs de l'iodate de potasse en supprimant l'acide azotique dans l'opération précédente, ce qui prouve que l'iode décompose le chlorate de potasse lui-même et enlève l'oxygène au chlore.

419. L'acide hyper-iodique $IO^7$ s'obtient en dirigeant un courant de chlore dans une solution d'iodate de soude bouillante, à laquelle on a ajouté du carbonate de soude ou de la soude; on a la réaction suivante :

$$Na\,O,\,IO^5 + 2\,Na\,O + 2\,Cl = 2\,Na\,Cl + Na\,O,\,IO^7.$$

Cet hyper-iodate alcalin sert ensuite à préparer l'acide hyper-iodique (418. 2°).

## COMPOSÉS HYDROGÉNÉS DU BROME ET DE L'IODE.

420. L'étude des composés oxygénés du chlore, du brome et de l'iode nous a montré qu'ils n'avaient qu'une faible affinité pour l'oxygène et que cette affinité allait en croissant du chlore au brome et à l'iode. Nous devons dès lors pressentir que l'hydrogène, opposé à l'oxygène par ses propriétés chimiques, sera doué d'une affinité puissante pour eux, et que cette affinité ira en décroissant du chlore au brome et à l'iode. L'expérience confirme parfaitement cette prévision, et nous donnerons une preuve du premier point en disant que chacun de ces corps ne forme avec l'hydrogène qu'un seul composé.

Ces substances sont des hydracides puissants, possédant des propriétés tellement semblables, que l'étude complète que nous avons faite de l'acide chlorhydrique nous permet de résumer en quelques mots l'histoire des deux autres.

### ACIDE BROMHYDRIQUE.

$$H\,Br = 81$$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| H = | 1.24 | — 1 — | 12.50 | — 2$^v$ |
| Br = | 98.76 | — 80 — | 1000.00 | — 2$^v$ |
| H Br = | 100.00 | 81 | 101250 | 4$^v$ |

## ACIDE IODHYDRIQUE.

HI = 128

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| H = | 0.78 — | 1 — | 12.50 — | 2$^{v}$ |
| I = | 99.22 — | 127 — | 1586.00 — | 2$^{v}$ |
| HI = | 100.00 | 128 | 1598.50 | 4$^{v}$ |

Nous réunissons l'étude de ces deux acides parce qu'ils se préparent de la même manière et que leurs propriétés sont tout à fait semblables.

421. **Préparation.** — Le brome et l'hydrogène et, à plus forte raison, l'iode et l'hydrogène ne s'unissent pas directement comme le chlore et l'hydrogène.

Cette combinaison s'opère en présence des corps poreux, tels que la mousse de platine et le charbon platiné (553), et ce moyen peut servir à préparer facilement l'acide iodhydrique.

On place du charbon platiné dans un tube en verre vert à la partie antérieure duquel on a introduit un peu d'iode, et l'on fait arriver un courant d'hydrogène.

Quand l'appareil est plein d'hydrogène on porte le charbon au rouge et on chauffe à peine l'iode. Il se dégage, à l'autre extrémité du tube, de l'hydrogène contenant de l'acide iodhydrique, car il fume abondamment. On peut séparer ce dernier gaz en le recueillant dans de l'eau (M. Corenwinder).

Si l'on remplace l'iode par le brome, l'action est tellement brusque au contact du charbon platiné qu'elle s'accompagne le plus souvent d'une détonation (M. Balard).

Lorsqu'on fait arriver du brome et de l'hydrogène humides dans un ballon au milieu duquel jaillissent des étincelles électriques, on obtient de l'acide bromhydrique (M. Riche).

422. **Mode ordinaire de préparation.** — On ne peut pas se servir du procédé général qui nous a servi à préparer l'acide sulfhydrique et l'acide chlorhydrique (394), c'est-à-dire traiter les bromures et les iodures métalliques par l'acide sulfurique, parce que les acides bromhydrique et iodhydrique étant fort peu stables cèdent leur hydrogène à un équivalent d'oxygène de

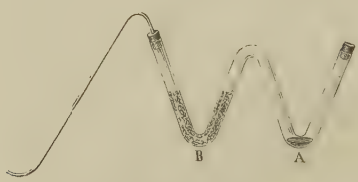
l'acide sulfurique pour former de l'acide sulfureux et du brome ou de l'iode. Les égalités suivantes expriment cette double réaction :

$$\mathrm{Na\,Br + SO^3HO = Na\,O, SO^3 + H\,Br}$$
$$\mathrm{H\,Br + SO^3HO = SO^2 + 2\,HO + Br.}$$

A la rigueur, on pourrait préparer ces acides en substituant à l'acide sulfurique un acide plus stable que lui, l'acide phosphorique; mais l'attaque est lente et difficile à régulariser. On les obtient beaucoup plus aisément en décomposant par l'eau le bromure et l'iodure de phosphore: la réaction est la suivante :

$$\mathrm{Ph\,Br^3 + 3\,HO = Ph\,O^3 + 3\,H\,Br}$$
$$\mathrm{Ph\,I^3 + 3\,HO = Ph\,O^3 + 3\,H\,I}$$

Jusqu'à ces temps derniers, cette opération présentait une grande difficulté et même un certain danger, parce que l'iode et surtout le brome réagissent avec violence sur le phosphore ordinaire. L'appareil à gaz bromhydrique se composait d'un tube trois fois recourbé auquel on adaptait un tube à gaz (*fig.* 173).

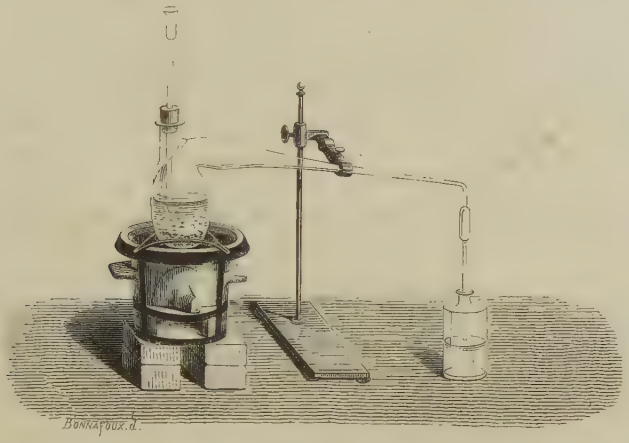



(Fig. 173.)

Le brome était placé dans la courbure A; ce brome chauffé distillait dans la courbure B qui contenait de petits fragments de phosphore disséminés dans des morceaux de verre légèrement humectés. Aujourd'hui, rien n'est plus commode que cette préparation, si l'on substitue, comme l'a indiqué M. Personne, le phosphore rouge au phosphore ordinaire.

L'appareil se compose d'une cornue en verre d'un demi-litre à un litre; cette cornue est munie d'un tube abducteur portant

un renflement et d'une tubulure fermée par un bouchon à l'émeri, s'il s'agit de l'acide iodhydrique.




(Fig. 174.)

Quand on prépare l'acide bromhydrique, on dispose dans cette tubulure un tube à entonnoir à pointe effilée (*fig.* **174**). On place dans la cornue 20 à 30 grammes de phosphore rouge, on les délaye dans un peu d'eau et l'on fait arriver peu à peu du brome; il se forme du bromure de phosphore $PhBr^3$ que l'eau détruit à l'instant même. L'acide bromhydrique ne se dégage pas aussitôt, parce qu'il commence par saturer l'eau de la cornue; c'est pourquoi l'on ne doit mettre qu'une petite quantité de ce liquide.

On chauffe légèrement : il se produit un gaz très-fumant qu'on recueille dans des flacons secs et pleins d'air, parce qu'il attaque le mercure au bout de peu de temps; ou bien, on le dirige dans de l'eau, si l'on n'a besoin que d'une solution : comme cet acide est très-soluble, l'eau remonte de temps en temps dans le tube abducteur; on évitera toute chance d'absorption en faisant plonger très-peu l'extrémité de ce tube dans l'eau; celle-ci se logera dans le renflement sans pénétrer dans la cornue.

L'opération est la même avec l'acide iodhydrique; elle est

encore plus facile, car il suffit de jeter l'iode sur le phosphore rouge délayé dans l'eau.

Dans l'un et l'autre cas, il reste de l'acide phosphoreux dans l'eau que contient la cornue.

En pharmacie, on a recours à un procédé plus simple pour la préparation de la solution d'acide iodhydrique. On met de l'iode en suspension dans l'eau et l'on y dirige un courant d'acide sulfhydrique, tant qu'il reste de l'iode à dissoudre. Le soufre est chassé par l'iode de sa combinaison et se précipite sous forme de flocons blancs jaunâtres très-tenus :

$$HS + I = HI + S.$$

On filtre pour séparer le soufre et l'on porte la liqueur à 60° ou 80° pour chasser l'acide sulfhydrique en excès. Ce procédé ne peut pas fournir une solution concentrée et fumante d'acide iodhydrique.

423. **Propriétés. Analogies.** — Ces deux acides ont les plus grands traits de ressemblance l'un avec l'autre et avec l'acide chlorhydrique. On peut dire, d'une façon générale, que toutes les propriétés de l'acide bromhydrique sont intermédiaires entre celles de l'acide chlorhydrique et celles de l'acide iodhydrique.

| | |
|---|---|
| La densité de l'acide chlorhydrique est.... | 1.247 |
| Celle de l'acide bromhydrique est. ..... | 2.798 |
| Celle de l'acide iodhydrique est..... | 4.440 |

Leur solubilité est très-considérable ; ils répandent à l'air d'abondantes fumées. La solubilité va croissant du composé chloré au composé iodé, et l'eau, en réagissant sur les acides bromhydrique et iodhydrique, forme des hydrates comme avec l'acide chlorhydrique.

L'acide chlorhydrique se liquéfie vers-80° et n'a pas été solidifié.

L'acide bromhydrique se liquéfie vers-60° et se solidifie vers-92°.

L'acide iodhydrique se liquéfie vers-40° et se solidifie vers-50°.

Leur acidité est extrêmement considérable, mais, en général, les affinités chimiques vont en décroissant à partir de l'acide

chlorhydrique. Ainsi, le chlore décompose l'acide bromhydrique et l'acide iodhydrique, le brome ne détruit que l'acide iodhydrique, et l'iode n'agit sur aucun des deux autres.

La solution d'acide chlorhydrique se conserve sans altération à l'air; l'acide bromhydrique dissous se colore légèrement par un peu de brome mis en liberté; mais la solution d'acide iodhydrique noircit rapidement et dépose de l'iode,

$$HI + O = HO + I.$$

On la décolore en régénérant l'acide iodhydrique au moyen d'un courant d'acide sulfhydrique (422).

Le gaz chlorhydrique est sans action sur le mercure, le gaz bromhydrique l'attaque à la longue et l'acide iodhydrique réagit sur ce métal avec une telle rapidité qu'on ne peut pas le préparer sur la cuve à mercure.

Cette différence est encore plus saillante pour l'argent, comme l'a fait voir récemment M. Henri Sainte-Claire Deville. L'acide chlorhydrique est à peu près sans action sur ce métal; l'acide bromhydrique l'attaque avec facilité, et l'acide iodhydrique réagit sur lui avec une extrême énergie en fournissant de beaux cristaux d'iodure d'argent.

424. **Composition.** — L'acide bromhydrique et l'acide iodhydrique présentent la même composition que l'acide chlorhydrique. Ils s'unissent à volumes égaux avec le gaz ammoniac pour donner des sels isomorphes avec le chlorhydrate d'ammoniaque. Leurs formules HBr, HI représentent 4 volumes de vapeur.

## CHLORURES DE SOUFRE.

425. On admettait jusqu'à ces temps derniers l'existence des deux composés de cet ordre.

Le premier est un liquide jaune, assez stable, bouillant à 138° sans se décomposer : on le nomme *sous-chlorure* de soufre et on le représente par la formule $ClS^2$.

Le second est un liquide rouge brun, très-instable. On le nomme *protochlorure* de soufre, et on lui donne la formule

Cl S; mais, comme ce composé se détruit à la distillation en dégageant du chlore, jusqu'à ce qu'il soit changé en sous-chlorure, on doit le rayer de la liste des composés définis.

Selon M. Carius, qui s'est occupé récemment de l'étude de ces chlorures, il faut l'envisager comme un mélange du sous-chlorure Cl $S^2$ avec un chlorure plus élevé $Cl^2$ S correspondant à l'acide sulfureux, qu'il n'est pas parvenu à isoler parce qu'il est extrêmement décomposable par la chaleur.

En résumé, l'on ne connaît d'une façon bien certaine que le chlorure Cl $S^2$, qui bout à 138°. Sa densité est 1.687 et la densité de sa vapeur est 4.668.

L'eau le décompose en donnant du soufre, qui se sépare, et un mélange d'acides chlorhydrique, sulfureux et sulfurique, qui reste dissous.

**Composition.**

| | |
|---|---|
| Si l'on ajoute à la densité du chlore..... | 2.440 |
| la densité du soufre..... | 2.220 |
| on obtient le nombre..... | 4.660 |

qui se rapproche beaucoup de la densité expérimentale de ce corps.

**Équivalent.** En conséquence, 2 volumes de ce corps renferment 1 volume de chlore et 1 volume de soufre, et la formule Cl $S^2$ représente 2 volumes de vapeur.

**Préparation.** Pour l'obtenir, on chauffe du soufre vers 110° et l'on y dirige un courant de chlore très-lent pour ne pas produire les composés chlorés supérieurs (*fig.* 175).

A. Ballon producteur de chlore.

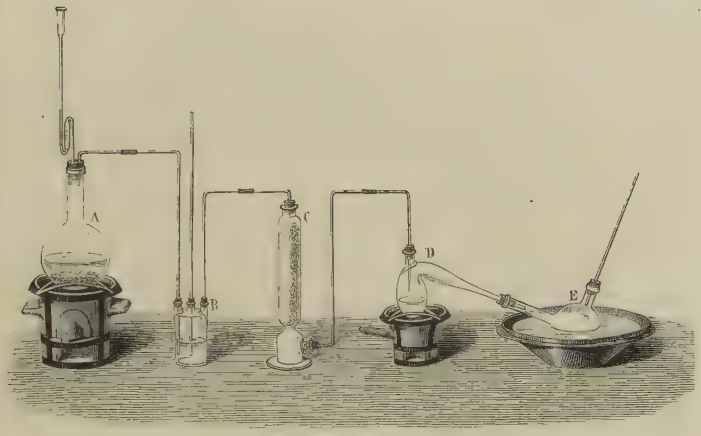
B. Flacon laveur.

C. Éprouvette contenant de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique.

D. Cornue renfermant le soufre fondu; le chlore arrive près de la surface.

E. Récipient en verre refroidi dans une terrine pleine d'eau.

Le chlorure de soufre renferme un excès de soufre, entraîné à la distillation. On s'en débarrasse en redistillant le produit obtenu




(Fig. 175.)

et en ne recueillant que le liquide bouillant aux environs de 138°.

Ce chlorure est utilisé pour la sulfuration du caoutchouc, c'est-à-dire pour la production du caoutchouc *vulcanisé*, qui ne devient ni visqueux pendant les chaleurs, ni rigide pendant les froids, et qui ne se colle pas à lui-même. C'est le soufre qui lui communique ces importantes propriétés, dont on tire parti dans tant de circonstances diverses aujourd'hui.

## CHLORURE D'AZOTE

$$Az\,Cl^3 = 120{,}5.$$

426. Nous avons déjà fait remarquer (179.3°) qu'il se produit, dans l'action du chlore en excès sur l'ammoniaque, un liquide très-détonant et par suite très-dangereux, le chlorure d'azote. Il ne faut jamais oublier sa formation dans ces circonstances, car ce corps peut amener les accidents les plus graves; son étude coûta à Dulong, qui le découvrit, deux doigts et un œil. On l'obtient d'une façon régulière toutes les fois qu'on fait agir le chlore sur une dissolution d'un sel ammoniacal. La liqueur jaunit et des gouttelettes oléagineuses jaunes se précipitent au fond du vase.

Si le sel est le chlorhydrate d'ammoniaque on a :

$$6\,Cl + Az\,H^3, H\,Cl = Az\,Cl^3 + 4\,H\,Cl.$$

M. Balard en prépare rapidement et sans danger quelques gouttes en tenant, pendant quelques minutes, un petit fragment de phosphate d'ammoniaque suspendu dans une solution d'acide hypochloreux.

C'est un liquide jaune, insoluble dans l'eau, plus lourd que ce liquide; il détone à une température plus basse que 100°, il est détruit avec explosion par le simple contact du phosphore, des essences, des huiles fixes. Il possède un pouvoir brisant tellement considérable quand il se détruit, que le tube où il est renfermé, sous une couche d'eau, éclate et se brise en menus fragments, ainsi que la soucoupe ou le verre dans lesquels ce tube repose.

## IODURE D'AZOTE.

$$Az\,H\,I^2 = 269.$$

427. Lorsqu'on agite de l'iode en poudre, pendant quelques minutes, avec de l'ammoniaque aqueuse, il se transforme en une poudre noire. On jette celle-ci sur un filtre et on la lave. On divise cette poudre, pendant qu'elle est encore humide, sur des feuilles de papier à filtrer et on la laisse sécher à la température ordinaire; souvent elle détone avant d'être séchée.

Le choc si faible qui se produit, quand on la fait tomber à la surface de l'eau, ou quand on la touche avec une barbe de plume, suffit pour la détruire. Sa décomposition s'accompagne d'une vive détonation, aussi n'en faut-il préparer que de très-petites quantités à la fois; en se détruisant elle donne lieu à la belle vapeur violette de l'iode.

Le nom d'iodure d'azote, sous lequel on connaît cette substance, est très-impropre, car elle contient de l'hydrogène; mais sa composition n'est pas parfaitement déterminée: M. Bineau la représente par la formule $Az\,H\,I^2$, et M. Bunsen lui attribue la formule $Az^2\,H^3\,I^3$. On peut la considérer, dans tous les cas, comme de l'ammoniaque dans laquelle une portion de l'hydrogène a été remplacée par de l'iode à équivalents égaux.

# FLUOR. ACIDE FLUORHYDRIQUE.

* 428. **Historique.** — On trouve dans la nature un minéral, parfaitement cristallisé dans le système régulier, possédant des teintes variées souvent très-vives ; ce minéral a été nommé le *spath fluor* parce qu'on en tire parti comme fondant. Ce composé est attaqué par l'acide sulfurique comme les chlorures, les bromures et les iodures, et il fournit dans ces circonstances un acide fumant et très-énergique, comme les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique. Cet acide réagit également sur les métaux et sur les oxydes métalliques pour donner naissance à des composés analogues aux chlorures, bromures, iodures. Ampère, frappé de ces ressemblances, en conclut que le spath fluor renfermait un métalloïde voisin du chlore, et il nomma ce dernier *le phtore*, parce qu'il détruit tous les vases dans lesquels on cherche à l'isoler.

Les chimistes admettent l'existence de ce radical, mais le nom de fluor a prévalu.

Quelques-unes des expériences que nous allons décrire, parmi lesquelles on remarquera surtout celles de M. Fremy, semblent montrer que ce radical a été isolé, mais que son étude est impossible, faute de vases où l'on puisse le conserver même pendant un temps très-court.

Scheele reconnut que le spath fluor dégage, au contact de l'huile de vitriol, une vapeur qui corrode le verre.

Gay-Lussac et Thenard substituèrent au verre des métaux peu oxydables, le plomb, le platine, et ils obtinrent de l'acide fluorhydrique, pur mais qui n'était pas anhydre. Comme, à cette époque, on attribuait l'acidité des corps à la présence de l'oxygène, comme d'ailleurs on trouvait dans ce composé de l'oxygène provenant de l'eau qu'il renfermait, on lui donna le nom d'acide *fluorique*, et on en conclut nécessairement que le spath fluor était un sel, *le fluate* de chaux.

* 429. Aujourd'hui, cette hypothèse n'est plus admise : on considère le spath fluor comme du fluorure de calcium Ca Fl, et l'acide qu'on en retire comme un hydracide H Fl. Mais il n'en est pas moins vrai, comme nous allons le montrer, que les diverses réactions de ces corps trouvent une explication tout aussi simple dans l'hypothèse où le spath fluor est considéré comme du fluate de chaux, Ca O, Fl O et l'acide comme l'oxacide correspondant, H O, Fl O.

L'analogie des composés du fluor avec ceux du chlore, etc. a fait pencher la balance du côté de la nouvelle hypothèse ; mais l'on peut dire que la question ne sera résolue, d'une façon incontestable, que le jour où l'on aura déterminé l'équivalent du fluor, car il existe des différences entre ces corps et le fluor : en effet, les fluorures de calcium, de barium et de magnésium sont insolubles dans l'eau, tandis que les chlorures, les bromures et les iodures correspondants y sont très-solubles. Inversement, le fluorure d'argent se dissout parfaitement dans l'eau, tandis que le chlorure, le bromure et l'iodure d'argent sont d'une insolubilité complète.

On sait seulement qu'il y a dans le spath fluor 20 de calcium pour 19 de matière étrangère. Dans l'hypothèse de l'acide fluorique, la composition de ce minéral est la suivante :

| | | |
|---|---|---|
| Ca | = | 20 |
| O | = | 8 |
| Fl | = | 3 |
| O | = | 8 |
| Ca O, Fl O | = | 39 |

auquel cas, l'acide fluorique a pour formule,

Fl O, H O

et son équivalent, 20, est formé de

| | | |
|---|---|---|
| H | = | 1 |
| O | = | 8 |
| Fl | = | 3 |
| O | = | 8 |
| H O Fl O | = | 20. |

Dans l'hypothèse de l'acide fluorhydrique, le spath fluor est formé de

$$\begin{aligned} Ca &= 20 \\ Fl &= 19 \\ \hline CaFl &= 39 \end{aligned}$$

et l'acide fluorhydrique contient,

$$\begin{aligned} H &= 1 \\ Fl &= 19 \\ \hline HFl &= 20 \end{aligned}$$

Quand on traite le spath fluor par l'acide sulfurique, il se dégage un gaz acide. On peut interpréter sa formation dans l'une et l'autre hypothèse, comme le montrent les deux égalités suivantes :

$$\begin{aligned} 1^{re}\ \text{hyp.}\quad & CaO,FlO + SO^3HO = CaO,SO^3 + FlOHO \\ 2^{e}\ \text{hyp.}\quad & CaFl + SO^3HO = CaO,SO^3 + HFl \end{aligned}$$

Si l'on traite l'acide fluorhydrique par le potassium, on obtient de l'hydrogène, mais cette production s'explique dans un cas comme dans l'autre :

$$\begin{aligned} HO,FlO + K &= KO,FlO + H \\ HFl + K &= KFl + H \end{aligned}$$

L'eau décompose au rouge le fluorure de calcium, mais on peut admettre tout aussi bien la réaction

$$CaO,FlO + HO = CaO + HOFlO$$

que la réaction

$$CaFl + HO = CaO + HFl.$$

L'hydrogène et le charbon libres n'attaquent pas le fluorure de calcium, le fluorure de plomb ni les autres fluorures. Il est probable que, si ces composés renfermaient de l'oxygène, le charbon et l'hydrogène, agents de réduction très-énergiques, les attaqueraient, partiellement au moins, et fourniraient un peu d'oxyde de carbone et d'eau. Comme on n'en obtient

pas de traces, c'est une présomption en faveur de l'hypothèse admise aujourd'hui, que le spath fluor ne contient pas d'oxygène.

* 430. **Essais en vue d'isoler le fluor.** — Le récit des tentatives faites pour isoler le fluor confirme cette hypothèse.

Comme on obtient du chlore, du brome, de l'iode par la calcination des chlorures, bromures, iodures d'or et de platine, on avait des chances d'isoler le fluor en traitant par la chaleur les fluorures d'or et de platine : tous les efforts entrepris pour arriver à préparer ces fluorures ont été infructueux.

H. Davy tenta l'expérience sur le fluorure le plus voisin de ceux là, le fluorure d'argent : mais la chaleur ne le détruit pas. Il le soumit alors à un courant de chlore, et il obtint du chlorure d'argent; donc le fluor avait été isolé, mais, au même instant, il s'était uni au verre, au platine, à la matière du vase dans lequel on opérait.

MM. Knox et Louyet eurent alors l'ingénieuse idée d'exécuter cette expérience dans un creuset en spath fluor, et M. Louyet imagina de recouvrir, par une cloche en spath fluor, une ouverture ménagée dans le couvercle de ce vase. Il se dégagea dans cette petite éprouvette un gaz incolore, décomposant l'eau à la température ordinaire, et attaquant tous les métaux à l'exception de l'or et du platine.

Est-ce le fluor? ne serait-ce pas plutôt un mélange d'acide fluorhydrique, d'air et surtout de chlore qui n'a pas réagi sur le fluorure?

Le fluorure de mercure amène des résultats encore moins satisfaisants, car s'il est sec, il s'échappe en vapeurs, et s'il est humide, l'eau rend l'isolement du fluor impossible.

Quand on fait arriver un courant d'oxygène parfaitement pur dans un tube de platine, chauffé au feu de forge, contenant du fluorure de calcium, on obtient un gaz corrodant le verre avec une énergie extrême, gaz qui est probablement le fluor, mais l'expérience ne dure forcément que très-peu de temps, parce que le platine est perforé par ce gaz et par un oxyfluorure de calcium fusible qui se forme dans cette réaction.

Le chlore sec réagit de la même manière, mais avec une intensité moindre sur le fluorure de calcium chauffé dans un feu de forge. La décomposition est si lente qu'on retrouve, au bout de quelques heures, tout à fait intacte, la majeure partie du fluorure. Il ne se dégage pas d'oxygène, ce qui confirme l'hypothèse, généralement admise, que le spath fluor est un fluorure et non un fluate.

On n'a pas été plus heureux à l'aide du courant électrique : quand on dirige le courant dans du fluorure de calcium fondu dans un creuset de platine, il se dépose, au pôle négatif, du calcium que l'air oxyde aussitôt, et il se dégage, au pôle positif, un gaz qui attaque le verre; mais à la température du feu de forge, nécessaire à la fusion du spath fluor, le creuset de platine est si rapidement perforé que l'expérience ne dure que quelques instants.

On avait lieu d'espérer que les fluorures anhydres d'argent, d'étain, de plomb se prêteraient mieux à cette réaction, en raison de leur fusibilité, mais le métal, mis en liberté, perce immédiatement le platine.

M. Frémy eut enfin l'idée d'employer le fluorure de potassium chimiquement pur et anhydre. Il fit usage d'une cornue en platine chauffée au feu de forge; un fil de platine, d'un très-gros diamètre, formant l'électrode positive, plongeait dans le fluorure fondu. La décomposition eut lieu d'une façon régulière et il se produisit un gaz odorant, qui décompose l'eau en produisant de l'acide fluorhydrique, qui déplace l'iode des iodures, et qui, malheureusement, attaque le platine car le fil est désagrégé rapidement; ce qui met fin à l'expérience au bout d'un temps assez court.

Si l'on remplace le fil de platine par une baguette du charbon conducteur qui entre dans la fabrication des piles, ce charbon est désagrégé avec une facilité tout aussi grande.

On n'a donc pas pu étudier le fluor, ni même le recueillir dans des vases quelconques, car ils sont tous attaqués; mais il semble résulter des expériences de M. Frémy, sur l'attaque du fluorure de calcium par l'oxygène et par le chlore, et surtout sur la décomposition du fluorure de potas-

sium anhydre que le fluor a été isolé sous forme d'un gaz auquel nulle matière ne résiste.

## ACIDE FLUORHYDRIQUE.

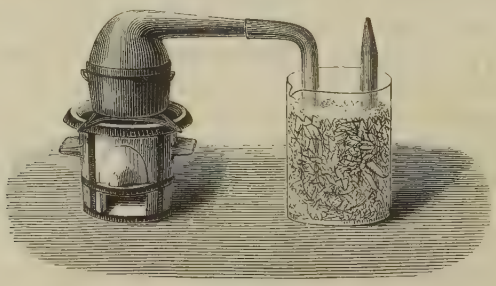
$$HFl = 20$$

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| H | = | 95.05 | — | 1 | — | 12.50 |
| Fl | = | 4 95 | — | 19 | — | 237.50 |
| HFl | = | 100,00 | | 20 | | 250.00 |

431. **Préparation.** — Gay-Lussac et Thenard préparèrent, les premiers, cet acide en faisant usage de vases en plomb dont on se sert encore aujourd'hui.

L'appareil ordinaire se compose d'une cornue et d'un récipient dans lequel s'emmanche le col de la cornue. Celle-ci est formée de deux parties, d'une capsule et d'un dôme, s'emboîtant l'une dans l'autre aussi exactement que possible.

On calcine fortement du spath fluor réduit en poudre fine, et l'on en place une partie avec trois parties d'acide sulfurique monohydraté, dans la capsule de la cornue (*fig.* 176). On adapte



( Fig. 176. )

les unes aux autres les trois pièces de l'appareil, on lute les jointures avec du kaolin, empâté par un mucilage de graine de lin, on entoure le récipient de glace et l'on chauffe la cornue. Le dégagement commence à une basse température ; à la fin, il faut chauffer davantage ; cependant on ne doit jamais élever beaucoup la température, parce que le plomb fond à 335°.

Dans ces derniers temps, on a substitué à la capsule en plomb une marmite de fonte qu'on peut chauffer à une température plus élevée, pour compléter la réaction.

Comme le spath fluor est d'ordinaire mêlé à de la silice ou à des silicates, l'acide fluorhydrique contient le plus souvent de l'acide hydrofluosilicique; le produit renferme aussi du soufre et les impuretés qui proviennent de l'acide sulfurique; enfin il est toujours mêlé à de l'eau, car si on le traite par du potassium on obtient du fluorure de potassium, de la potasse et de l'hydrogène.

M. Fremy est arrivé à préparer l'acide fluorhydrique anhydre par le procédé suivant :

On commence par faire de l'acide fluorhydrique ordinaire par le moyen précédent; on sature exactement cet acide par la potasse, ce qui donne du fluorure de potassium, et l'on ajoute une dose d'acide fluorhydrique précisément égale à celle qui a été nécessaire pour faire le fluorure. Il se forme de magnifiques cristaux de fluorhydrate de fluorure de potassium qu'on égoutte, qu'on dessèche avec les plus grands soins et qu'on distille dans une cornue de platine munie d'un récipient, également en platine, plongeant dans un mélange réfrigérant. Il se dégage un équivalent d'acide fluorhydrique anhydre et il reste dans la cornue du fluorure neutre de potassium.

**Propriétés.** Cet acide anhydre est gazeux à la température ordinaire, liquéfiable dans un mélange de glace et de sel; il est très-fumant et extrêmement soluble dans l'eau avec laquelle il se combine en produisant beaucoup de chaleur.

L'acide fluorhydrique, obtenu dans l'appareil de Gay-Lussac et Thénard, est hydraté, mais il renferme fort peu d'eau. Il constitue un liquide incolore, très-fumant, doué d'une odeur fort piquante, d'une acidité considérable et d'un pouvoir corrosif extrême.

On ne doit le manier qu'avec les plus grandes précautions, car une ou deux gouttes suffisent pour occasionner une brûlure très-douloureuse qui produit non-seulement une ampoule à l'endroit touché, mais encore une inflammation générale du bras entier si la brûlure a été faite à la main.

Ces brûlures sont d'une guérison difficile, et si elles présen-

taient une surface un peu étendue elles amèneraient promptement la mort.

La densité de cet acide est 1.06. Il bout vers 20° à 25°. Il a résisté à la congélation.

Quand on en laisse tomber quelques gouttes dans l'eau, on entend un bruit analogue à celui que produit un fer rouge qu'on plonge dans ce liquide.

432. **Action sur les métaux.** — Cet acide possède deux propriétés saillantes. Il attaque très-peu le plomb et il est sans action sur l'or, le platine et l'argent, c'est-à-dire sur les métaux précieux. On tire parti de cette propriété pour le conserver à l'abri de l'air humide dans des bouteilles en argent. On se sert aussi de vases en plomb et en gutta-percha (*fig.* 177).

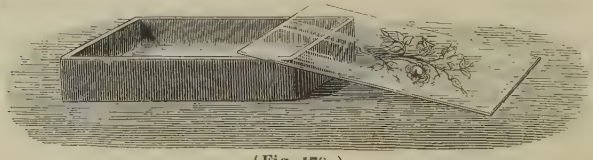
(Fig. 177.)

433. **Action sur la silice. Gravure sur verre.** — La deuxième propriété importante de ce corps est son action sur la silice, et par suite, sur les verres, qui sont des silicates. Il attaque la silice à la température ordinaire pour former du fluorure de silicium.

$$3\,HFl + SiO^3 = 3\,HO + SiFl^3.$$

Le fluorure de silicium formé, se trouvant en présence de l'eau, est détruit à son tour et forme un acide particulier, l'acide hydrofluosilicique, qui reste en dissolution (537).

On tire parti de cette réaction pour graver sur le verre. A cet effet, on recouvre le verre d'une couche très-mince de vernis à graveur ou d'un mélange fondu de trois parties de cire et d'une partie d'essence de térébenthine. Quand le vernis s'est solidifié, on l'enlève avec un stylet en acier sur tous les points où l'on veut attaquer le verre : on fait en un mot un dessin en mettant le verre à nu (*fig.* 178).



(Fig. 178.)

Pour graver on met dans une cuvette en plomb du fluorure de calcium pulvérisé et de l'acide sulfurique ; on chauffe légèrement pour dégager de l'acide fluorhydrique et l'on expose la plaque de verre pendant 4 ou 5 minutes aux vapeurs qui se forment. On enlève ensuite le vernis en le dissolvant dans l'essence de térébenthine, ou en chauffant le verre et en le frottant avec un linge. On obtient un dessin très visible parce que les traits sont opaques. Ils seraient transparents si l'on substituait l'acide fluorhydrique liquide à la vapeur de cet acide ; l'opération se fait sans difficulté et en quelques minutes au moyen d'acide étendu de 6 à 8 fois son volume d'eau.

L'acide fluorhydrique est, en raison de cette même propriété, souvent employé dans les laboratoires pour doser la silice dans les terres, dans les verres et dans les poteries, etc.

On en tire également parti pour reconnaître les fluorures. On chauffe la matière avec de l'acide sulfurique concentré et l'on expose une lame de verre aux vapeurs ; mais, comme le verre est légèrement attaqué par l'acide sulfurique, il vaut mieux, suivant le conseil de M. Nicklès, remplacer le verre par du quartz (cristal de roche) sur lequel l'acide sulfurique est sans action.

**État naturel.** — Les deux minéraux fluorifères les plus abondants sont le spath fluor, Ca Fl, et la cryolithe, 3 Na Fl, $Al^2$ $Fl^3$.

Il existe de petites quantités de fluor dans le sang, dans l'urine, dans les os, etc. On en trouve des traces dans un grand nombre d'eaux, dans l'eau de la Seine à Paris, dans l'eau du Rhin à Kehl ; la Somme en renferme davantage. On en rencontre dans un grand nombre d'eaux minérales, et l'on remarque que le fluor se trouve surtout dans les eaux chargées de bicarbonate de chaux.

* 434. **Composition de l'acide fluorhydrique et des fluorures.** — Nous raisonnerons dans l'hypothèse que le fluorure de calcium et l'acide fluorhydrique ne contiennent pas d'oxygène (429).

1° *Avec le spath.* On introduit, dans un creuset de platine taré, un poids connu de spath fluor bien pur, et on le chauffe à plu-

sieurs reprises avec un excès d'acide sulfurique pour le décomposer en totalité :

$$Ca\,Fl + SO^3\,HO = HFl + CaO,\,SO^3$$

On doit conduire l'opération avec lenteur, afin d'éviter les projections de sulfate de chaux, et calciner ce sel au rouge quand l'attaque est complète. On pèse ensuite le creuset : de son poids on déduit le poids du sulfate de chaux.

Il est rare qu'il suffise de quatre traitements à l'acide sulfurique, même en n'agissant que sur 4 à 5 décigrammes de spath fluor, pour que le changement en sulfate de chaux soit complet : aussi ce mode d'opérer est-il d'une exécution difficile. M. Dumas a reconnu, au contraire, que les fluorures de potassium et de sodium, qu'on peut préparer parfaitement cristallisés et purs, sont faciles à transformer en sulfates, et il a employé ces composés ; ce qui l'a conduit à vérifier l'équivalent 19 du fluor.

2° *Avec le fluorure de potassium.* Le sulfate de potasse a pour formule $KO,SO^3$ (86), ce qui conduit à 87 pour son équivalent, car

$$\begin{aligned} KO &= 39 + 8 = 47 \\ SO^3 &= 16 + 24 = 40 \\ \hline KO\,SO^3 &= \qquad\quad 87 \end{aligned}$$

Supposons, pour plus de simplicité, qu'on ait employé 58 de fluorure, on obtiendra 87 de sulfate. Par conséquent, ces 58 renferment 39 de potassium et

$$58 - 39 \text{ ou } 19 \text{ de fluor.}$$

435. **Équivalent.** — 1° 19 de fluor représentent son équivalent, parce que c'est la quantité qui se comporte comme 8 d'oxygène, 35,5 de chlore, etc., vis-à-vis de 39 de potassium, de 20 de calcium, de 1 d'hydrogène, etc.

2° L'équivalent de l'acide fluorhydrique est $20 = 19 + 1$.
3° L'équivalent du fluorure de potassium est $58 = 19 + 39$
4° L'équivalent » » de calcium est $39 = 19 + 20$

## TROISIÈME FAMILLE.

Il existe une troisième famille de métalloïdes, composée de l'azote, du phosphore, de l'arsenic et de l'antimoine.

La nécessité de connaître l'air, qui intervient dans la majeure partie des réactions entre les corps, nous a contraints à faire l'étude de l'azote dès le début de ces leçons. Nous allons examiner maintenant le phosphore et l'arsenic, et nous nous conformerons à l'usage reçu en renvoyant aux métaux l'étude des propriétés de l'antimoine; mais nous ferons sommairement ressortir les analogies qui lient ces quatre corps et qui ont conduit M. Dumas à en former une famille.

### PHOSPHORE.

Ph = 31 (par rapport à 1 d'hydrogène).
Ph = 387,50 (par rapport à 100 d'oxygène).

**Historique.** — La découverte du phosphore est due aux patientes recherches que les alchimistes poursuivaient sur toutes les matières minérales et organiques, dans le but d'opérer la transmutation des corps en or, et de trouver la pierre philosophale, c'est-à-dire un agent qui permît de prolonger indéfiniment la vie et la jeunesse, etc.

Cette découverte a été faite vers 1670 par Brandt de Hambourg, qui soumettait, depuis plusieurs années, l'urine à des essais de tout genre. Elle fit une vive sensation, car on ne connaissait aucune substance douée de la propriété de luire dans

l'obscurité et de s'enflammer par le frottement ; malgré le peu de communications scientifiques qui existaient à cette époque, elle fut connue de Kunckel, chimiste allemand, qui envoya à Hambourg un de ses élèves, nommé Kraft, pour acheter le secret de cette merveilleuse préparation.

Kraft l'acheta, en effet, mais il garda le secret pour lui. Kunckel, ainsi trompé, ne perdit pas courage ; ayant appris que cette matière avait été retirée de l'urine, il étudia ce liquide et finit lui-même par en retirer le phosphore auquel on donna son nom.

Le mode d'extraction du phosphore se transmit peu à peu dans les laboratoires, et Boyle en eut connaissance. Un de ses préparateurs vint en France, muni de ce secret, et proposa au gouvernement français de le lui vendre. Une commission de l'Académie des sciences se chargea de vérifier l'exactitude des faits, et parvint à isoler trois onces de phosphore après un travail long et repoussant dans lequel on évapora plusieurs muids d'urine.

Le phosphore serait certainement resté un corps d'une extrême rareté et un objet de pure curiosité, s'il avait fallu recourir à ce mode de préparation ; mais, en 1769, Gahn reconnut que les os en contenaient de fortes proportions, et, en commun avec Scheele, il fit connaître un moyen de l'en retirer qui est à peu près celui dont on fait encore usage aujourd'hui.

436. **Propriétés physiques.** — Le phosphore ordinaire est un corps solide, incolore ou légèrement coloré en jaune. Nous verrons plus loin qu'il est susceptible de se transformer en une modification isomérique qui est rouge. Il est insipide, doué d'une faible odeur d'ail due probablement à l'ozone qui se forme quand on l'expose à l'air. Il est assez mou pour être rayé par l'ongle. Il est très-flexible quand il est pur, surtout si la température n'est pas trop basse, des traces de soufre le rendent cassant. Sa densité est 1.83. Il fond à 44°2 et il bout à 290°. La densité de sa vapeur est 4.32, ce qui donne $5^{gr}.585$ pour le poids du litre de cette vapeur.

Le phosphore récemment préparé est translucide, mais il devient peu à peu opaque de la surface au centre. Cette opa-

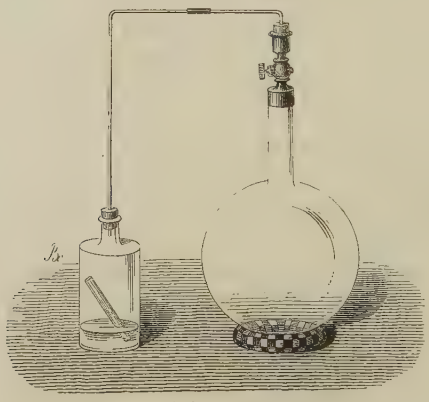
cité provient de ce que le phosphore perd l'état vitreux et se change en une foule de petits cristaux microscopiques qui s'enchevêtrent les uns dans les autres. Le phosphore est insoluble dans l'eau, notamment soluble dans l'éther, les essences et les huiles grasses, mais son meilleur dissolvant est le sulfure de carbone, et on l'obtient parfaitement cristallisé en dodécaèdres rhomboïdaux par l'évaporation spontanée du dernier liquide. Si l'on plonge un morceau de papier dans une solution de phosphore dans le sulfure de carbone et qu'on abandonne ce papier à l'air, le sulfure de carbone s'évapore et laisse du phosphore très-divisé qui prend feu et qui brûle le papier.

436 bis. **Phosphorescence. Deux cas.** — Le phosphore doit son nom à la propriété dont il est doué de répandre des lueurs dans l'obscurité. Si le phosphore se trouve exposé à l'air, ces lueurs sont accompagnées d'une oxydation; mais la phosphorescence n'est pas la conséquence de l'oxydation, car elle se produit dans le vide barométrique, dans l'hydrogène et dans l'azote; l'espace se charge de vapeurs de phosphore et les lueurs persistent tant qu'il n'en est pas saturé. Cette phosphorescence est surtout très-saillante dans l'azote; elle est nulle dans l'oxygène à la température ordinaire, quoique cependant ce gaz se sature de vapeur de phosphore.

Dans l'air humide, la phosphorescence coïncide avec une oxydation de laquelle il résulte un mélange d'acide phosphoreux et d'acide phosphorique. Cette attaque est si rapide que quand on laisse pendant quelques instants à l'air un bâton de phosphore et qu'on le touche avec un papier de tournesol, celui-ci prend aussitôt la teinte rouge pelure d'oignon. A la lumière, il se forme des fumées blanches qui ne sont pas dues à ces acides mais à de l'azotite d'ammoniaque; le phénomène se complique encore par la production d'une petite quantité de bioxyde d'hydrogène. Les fumées et l'oxydation cessent d'avoir lieu dès que l'air renferme une petite proportion de chlore, d'acide sulfhydrique, d'hydrogène bicarboné, d'essence de térébenthine, d'éther, d'alcool, de sulfure de carbone; des corps analogues aux précédents, le

brome, l'acide chlorhydrique, le camphre ne produisent rien de pareil.

On serait tenté de croire que l'oxydation s'activera, si l'on remplace l'air par de l'oxygène; il n'en est rien cependant : le phosphore ne s'oxyde pas dans l'oxygène pur, à la température ordinaire, sous la pression atmosphérique, mais l'oxydation a lieu si l'on raréfie l'oxygène (*fig.* 179). L'expérience se fait très-



(Fig. 179.)

simplement en mettant un flacon rempli d'oxygène, et contenant un bâton de phosphore, en communication avec un ballon, muni d'un robinet, dans lequel on a fait le vide. L'oxygène perd sa transparence aussitôt qu'en ouvrant le robinet on force l'oxygène à se répandre dans un espace plus considérable.

On arriverait au même résultat en substituant à l'azote l'hydrogène, ou un autre gaz inerte. Il faut donc attribuer l'oxydation du phosphore dans l'air à ce fait que l'azote, écartant les molécules de l'oxgygène, diminue la pression exercée par ce dernier gaz.

Pour que cette oxydation se déclare il faut au moins trois volumes d'azote pour quatre volumes d'oxygène.

437. **Propriétés chimiques.** — Le phosphore prend feu vers 60° dans l'air, et brûle avec une flamme très-éclairante

qui est due à la formation d'un acide solide et fixe, l'acide phosphorique $PhO^5$. La présence de certains gaz retarde cette inflammation, car elle n'a pas lieu à 100° dans un mélange à volumes égaux d'air et d'hydrogène bicarboné.

Le choc, le frottement et même le contact de deux bâtons de phosphore à l'air, déterminent souvent cette combustion à la température ordinaire, de sorte que c'est un corps très-dangereux à manier et qu'on doit toujours conserver sous l'eau. Il faut avoir soin, quand on le tient à la main, de le plonger de temps en temps dans l'eau, car la chaleur, qui résulte de son oxydation à l'air, suffirait pour l'enflammer, surtout s'il y avait deux bâtons de phosphore l'un auprès de l'autre.

Les brûlures qu'il produit sont très-graves, parce que l'acide phosphorique, étant très-soluble, pénètre dans les tissus et les corrode profondément. Le mieux est d'arrêter la combustion en plongeant la partie brûlée dans de l'eau et d'ajouter à cette eau de l'ammoniaque, ou un carbonate alcalin, pour saturer l'acide phosphorique et arrêter ses ravages.

Le phosphore est non-seulement un corps très-dangereux à manier, en raison de sa facile combustibilité, mais il est encore très-vénéneux, et les ouvriers qui sont exposés à son action éprouvent souvent des phénomènes d'intoxication très-dangereux. On utilise cette propriété dans la confection d'une pâte, nommée la pâte phosphorée, dont les rats et les souris sont très-friands.

Enfin, la vapeur de phosphore agit avec une affreuse énergie sur les os du nez et en amène rapidement la carie et la destruction.

Le phosphore prend feu dans le chlore et donne deux chlorures de phosphore : $PhCl^3$, $PhCl^5$.

Il s'enflamme également lorsqu'on le fait tomber dans du brome, et il en résulte une explosion très-vive, accompagnée d'une projection de phosphore.

Le soufre attaque violemment le phosphore vers le point de fusion du premier de ces corps.

Les solutions alcalines réagissent sur le phosphore et donnent

de l'hydrogène phosphoré ainsi que de l'hypophosphite de potasse.

$$3\ Ph + 2\ KO\ HO = 2\ (KO,\ PhO) + Ph\,H^2.$$

L'acide azotique attaque le phosphore une telle violence qu'il en résulterait une explosion si l'on employait de l'acide au maximum de concentration. Avec l'acide azotique, étendu de trois ou quatre fois son volume d'eau, la réaction marche d'une façon régulière et fournit de l'acide phosphorique.

438. **Phosphore rouge.** — Nous avons manqué avec préméditation à l'ordre que nous suivons d'habitude, en laissant de côté, jusqu'à ce moment, l'action de la chaleur sur le phosphore.

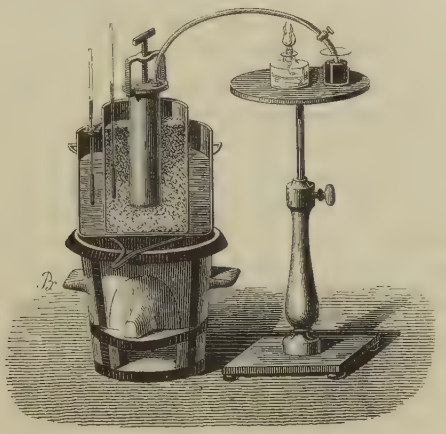
On avait remarqué, depuis longtemps, que le phosphore, abandonné à lui-même dans l'eau, se colorait peu à peu, et que la lumière n'était pas étrangère à la production du phénomène, car la teinte devenait beaucoup plus vive si le flacon était exposé aux rayons solaires directs. On avait constaté pareillement que cette substance se formait dans un grand nombre de réactions chimiques, et notamment dans la combustion imparfaite du phosphore ; mais on avait attaché peu d'importance à ces faits, et l'on avait admis à la légère que cette substance rouge était un oxyde inférieur du phosphore, malgré une expérience de Berzélius qui avait observé qu'elle se formait dans le vide barométrique.

En 1846, M. Schrötter de Vienne reprit l'étude de ces phénomènes et prouva que la substance rouge était une modification allotropique du phosphore, engendrée par la lumière ou par la chaleur. La lumière ne produit cette modification qu'avec lenteur; la chaleur l'opère au contraire avec rapidité vers 240°. Ce chimiste prit un poids déterminé de phosphore, il le soumit à l'action de cette température dans le vide, dans l'azote, dans l'hydrogène, et il reconnut que la transformation s'opérait complétement dans ces conditions, c'est-à-dire à l'abri de toute influence oxygénante.

Aujourd'hui, cette substance se prépare en grand, pour la fabrication des allumettes, chez MM. Coignet de Lyon.

439. **Fabrication du phosphore rouge.** — L'appareil se

compose d'un vase en fonte (*fig.* 180) contenant environ 200 ki-



(Fig. 180.)

logrammes de phosphore; ce vase est placé dans un bain de sable qui repose lui-même dans un troisième cylindre en fonte, contenant un alliage à poids égaux de plomb et d'étain; un thermomètre est placé dans chacun de ces bains. Par ce double moyen, on peut régler parfaitement la température.

Le phosphore étant introduit dans le vase intérieur, on ferme ce vase avec un couvercle qu'on maintient au moyen d'un étrier et d'une vis de pression. Ce couvercle est percé d'une petite ouverture dans laquelle s'engage un tube en cuivre recourbé et plongeant dans un vase renfermant du mercure; ce tube porte un robinet dans le but d'intercepter la communication entre le mercure et le vase en fonte à la fin de l'opération, pour éviter l'absorption du mercure quand le refroidissement a lieu.

On chauffe très-lentement pour chasser l'eau, dont le phosphore est imbibé, et l'air qui est dans l'appareil, et l'on élève la température jusqu'à ce qu'il se produise des vapeurs qui s'enflamment en traversant le mercure. On entretient la température constante tant que ces gaz se dégagent; quand ils cessent, on augmente le feu et l'on chauffe vers 220° à 240° pendant dix jours, en ayant soin de ne pas dépasser cette température.

Quand l'appareil est refroidi, on le débouche et l'on détache le phosphore qui s'est considérablement durci; on le broie dans de l'eau et on le tamise. La poudre obtenue est lavée, à plusieurs reprises, avec du sulfure de carbone, puis avec une solution de soude caustique, pour dissoudre et détruire une certaine quantité de phosphore ordinaire qui a échappé à l'action modificatrice de la chaleur. Il ne reste plus qu'à le laver avec beaucoup d'eau et à le sécher.

440. **Comparaison des propriétés du phosphore ordinaire et du phosphore rouge.** — Pour éviter des répétitions, nous résumerons dans le tableau suivant les caractères comparés de ces deux modifications.

| *Phosphore ordinaire, incolore.* | *Phosphore rouge, modifié par la chaleur.* |
|---|---|
| Très-soluble dans le sulfure de carbone. | Insoluble dans ce liquide. |
| Cristallisé dans le premier système. | Amorphe. |
| Densité, 1.83. | Densité, 1.96. |
| Chaleur spécifique, 0.188. | Chaleur spécifique, 0.169. |
| Odorant à l'air. | Sans odeur. |
| Phosphorescent. | Ne produit aucune lueur dans l'obscurité. |
| Fond à 44°,2 | Ne fond pas. |
| Bout à 290° | Ne bout pas, car il commence à se retransformer en phosphore ordinaire à partir de 260°. |
| S'oxyde avec rapidité dans l'air humide | S'y oxyde très-lentement, soit directement, soit en passant d'abord à l'état de phosphore ordinaire. Un papier bleu de tournesol, sur lequel on abandonne du phosphore amorphe, ne tarde pas à rougir. |
| Prend feu vers 60°. | Ne prend feu qu'à 260°, c'est-à-dire à la température de sa transformation. |
| Se combine avec explosion au soufre. | S'y combine lentement vers 240°. |
| Est attaqué par les solutions alcalines faibles. | N'est pas attaqué par elles. |
| Est attaqué par l'acide azotique, très-étendu. | N'est pas attaqué par l'acide azotique faible. |
| Très-vénéneux. | Sans aucune action toxique. (MM. Orfila et Rigout.) |

Lorsque l'agent qui intervient sur ces deux variétés de phosphore est très-énergique, comme le chlore, le brome, on ne remarque pas une très-grande différence d'action; ainsi, du phosphore amorphe, réduit en poudre et récemment lavé avec du sulfure de carbone, s'enflamme dans le chlore et dans le brome; il est vrai de dire que, dans ce cas, l'état pulvérulent active peut-être l'action, mais, d'autre part, on ne réussit pas mieux avec des fragments de phosphore rouge, parce qu'on ne peut pas les débarrasser complétement de phosphore ordinaire.

Quoi qu'il en soit, on peut dire d'une façon générale que le phosphore rouge est infiniment moins attaquable que le phosphore ordinaire, mais il ne faut pas oublier qu'il n'y a de différence que dans la rapidité de l'action; une fois que l'attaque a lieu, le phosphore rouge donne naissance aux mêmes produits que le phosphore ordinaire. Nous avons vu tout le parti qu'on tirait de cette inertie, pour produire des réactions qu'il était dangereux de tenter avec le phosphore ordinaire par suite de ses affinités violentes, pour obtenir, par exemple, l'acide bromhydrique et l'acide iodhydrique (422).

La transformation du phosphore ordinaire en phosphore rouge, sous l'influence de la chaleur, et la transformation inverse qui tend à s'opérer à la température ordinaire, semblent montrer que ces deux états du phosphore tiennent à une quantité de chaleur latente différente, comme les divers états du soufre.

M. Berthelot, s'appuyant en outre sur la solubilité de la première variété de phosphore dans le sulfure de carbone comparée à l'insolubilité de la seconde, a émis l'idée que le phosphore amorphe était analogue au soufre amorphe et que le phosphore ordinaire correspondait au soufre cristallisable.

441. **Équivalent du phosphore en poids et en volumes.** — L'équivalent du phosphore est 31, parce que c'est 31 de phosphore qui remplacent 14 d'azote, vis-à-vis de 3 d'hydrogène pour former le phosphure d'hydrogène gazeux analogue à

l'ammoniaque, et vis-à-vis de 40 d'oxygène pour former l'acide métaphosphorique correspondant à l'acide azotique par sa formule et sa basicité.

Le nombre 31 jouit de la propriété d'exprimer, de la manière la plus simple, la composition de toutes les combinaisons du phosphore (96).

| | | |
|---|---|---|
| La formule du phosphure gazeux | est | $PhH^3$ |
| » du phosphure liquide | » | $PhH^2$ |
| » » solide | » | $Ph^2H$ |
| » de l'acide phosphorique | » | $PhO^5$ |
| » » phosphoreux | » | $PhO^3$ |
| » » hypophosphoreux | » | $PhO$ |
| » du protochlorure de phosphore | | $PhCl^3$ |
| » perchlorure | » | $PhCl^5$ etc. |

L'équivalent du phosphore ne représente que 1 volume de vapeur, tandis que celui de l'azote représente 2 volumes. En effet, c'est 1 volume de vapeur de phosphore qui s'unit à 3 volumes d'hydrogène dans $PhH^3$, tandis que 3 volumes d'hydrogène sont combinés à 2 volumes d'azote dans $AzH^3$.

C'est une anomalie que les autres familles de métalloïdes ne nous ont pas présentée, car,

| | |
|---|---|
| d'une part, O — S — Se — Te | $= 1^v$ |
| et d'autre part, Cl — Br — I | $= 2^v$ |

On a déterminé cet équivalent, soit en brûlant du phosphore rouge dans l'oxygène (Schrötter) (460), soit en décomposant par l'eau le protochlorure de phosphore et en dosant le chlore à l'état de chlorure d'argent (479); ces deux procédés sont très-rigoureux (M. Pelouze. M. Dumas).

**État naturel.** — Le phosphore est très-répandu dans le règne minéral, à l'état de phosphates et notamment à l'état de phosphate calcaire. On en rencontre des masses considérables en France dans les Ardennes, en Espagne dans l'Estramadure.

Ce phosphate de chaux étant soluble dans les acides, pénètre dans les végétaux à la faveur de l'acide carbonique dissous

dans les eaux; il est fort rare de ne pas rencontrer de phosphates dans la cendre d'une espèce végétale.

Aussi, un bon engrais doit contenir, outre l'azote, une certaine quantité de phosphates, et il faut certainement attribuer, en grande partie, l'efficacité du guano et des os aux phosphates qu'ils renferment.

Ces phosphates pénètrent chez les animaux au moyen de l'eau et des aliments. Les nerfs, les matières albuminoïdes, la substance cérébrale contiennent du phosphore; la partie minérale des os représente 66 p 100 du poids de ces os et cette partie minérale contient 80 p. 100 de phosphate de chaux.

442. **Fabrication du phosphore.** — Les os renferment, outre la partie minérale qui contient le phosphore, une partie organique qui représente environ 33 0/0 de leur poids. On s'en débarrasse en calcinant les os à l'air, ce qui fournit une masse blanche, conservant la forme primitive de l'os soumis à la calcination; cette masse renferme 80 0/0 de phosphate de chaux, 15 à 17 0/0 de carbonate de chaux et 2 à 3 0/0 de terre.

On pulvérise et on tamise ces os, puis on les soumet à l'action d'un acide énergique, l'acide sulfurique. Dans les arts, on se sert de grandes cuves en bois doublées de plomb; on y introduit 100 litres d'eau et 20 litres d'acide sulfurique à 52°, tel qu'il sort des chambres de plomb, et l'on y délaie peu à peu 80 kilogrammes de poudre d'os. Il se produit un vif dégagement d'acide carbonique provenant de la destruction du carbonate de chaux dont toute la chaux se change en sulfate. L'acide phosphorique, n'étant pas volatil comme l'acide carbonique, n'est pas chassé de sa combinaison avec la chaux; mais il s'opère un partage de cette base entre les deux acides, partage duquel il résulte du sulfate de chaux et un phosphate de chaux qui, au lieu de renfermer trois équivalents de chaux comme le premier, n'en contient plus qu'un seul. C'est en raison de cette soustraction de deux équivalents de base qu'on a appelé le premier de ces sels le phosphate *basique* de chaux et le second, le phosphate *acide* de chaux; mais nous dirons de suite que si le phosphate primitif, $3\,CaO, PhO^5$, a perdu deux équivalents de chaux, deux équivalents d'eau il a gagné et

qu'en définitive, le sel obtenu n'est ni plus ni moins basique que le premier; il renferme, comme celui-ci, trois équivalents de base, mais deux de ces équivalents sont de l'eau et la formule rationnelle de ce sel,

$$(Ca\,O,\,2\,H\,O),\ Ph\,O^5$$

est comparable à celle du premier,

$$(3\,Ca\,O),\ Ph\,O^5$$

L'égalité suivante rend compte de l'ensemble de la réaction :

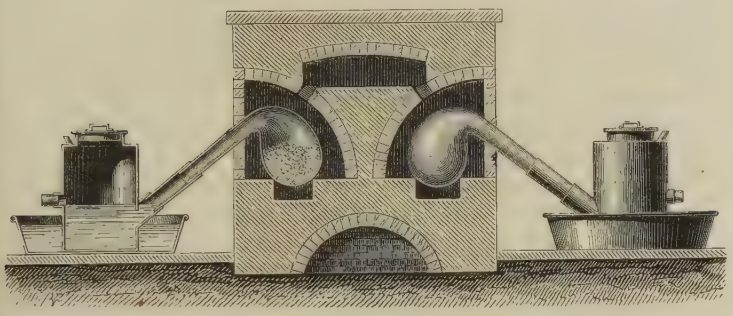
$$CaO,CO^2 + 3(CaO),PhO^5 + 3(SO^3HO) = 3(CaO,SO^3) + (CaO2HO),PhO^5 + CO^2 + HO.$$

Le sulfate de chaux (plâtre) qui est très-peu soluble se dépose en grande partie dans la cuve, tandis que le phosphate reste en dissolution. Au bout de vingt-quatre heures de contact, on décante la liqueur, on lave le plâtre, on extrait par compression le liquide qui reste interposé entre ses molécules et l'on évapore cette liqueur dans des chaudières en plomb, en ayant soin de la débarrasser, de temps en temps, par décantation ou par filtration, de la portion du sulfate de chaux qui s'était dissoute dans l'eau et qui se dépose à mesure que l'évaporation a lieu.

Quand la liqueur est devenue sirupeuse, on la décante dans une bassine de fonte, on y ajoute 20 0/0 de son poids de poussier de charbon et l'on calcine le mélange au rouge sombre pour en chasser la majeure partie de l'eau.

On l'introduit aussitôt dans des cornues en terre réfractaire qui sont placées, au nombre de 8 ou 10, sur deux rangs, dans un même fourneau (*fig.* 181).

Le col de chaque cornue est luté dans une allonge en cuivre qui pénètre elle-même dans un récipient du même métal. Ce récipient contient de l'eau jusqu'à la hauteur où arrive l'allonge, et pour que l'eau qui se dégage de la cornue ne vienne pas élever le niveau, ce vase est muni d'une ouverture latérale qui fait l'office de trop plein. La paroi supérieure du récipient



(Fig. 181.)

porte également un tube étroit par où s'échappent les gaz, et une large ouverture, fermée pendant l'opération, par laquelle on enlève le phosphore condensé dans le fond du récipient.

On porte lentement les cornues au rouge et l'on entretient cette température tant qu'il se dégage du gaz.

Pour se rendre compte de ce qui se passe dans cette partie de l'opération, il faut se rappeler que le phosphate acide de chaux contient de l'eau.

Cette eau se sépare la première, mais, comme elle se trouve à l'état de combinaison dans le sel, elle ne se dégage cependant qu'au rouge, et, trouvant du charbon, elle fournit de l'oxyde de carbone et de l'hydrogène. Bientôt, la température devient suffisante pour que l'acide phosphorique soit attaqué aussi par le charbon; il en résulte du phosphore qui distille et qui se condense dans le récipient, à l'exception d'une faible partie qui s'unit à l'hydrogène naissant pour former du phosphure d'hydrogène. Ce gaz brûle à l'extrémité du tube de dégagement et il enflamme l'oxyde de carbone qui résulte de l'action du charbon sur l'acide phosphorique à cette température élevée.

Tout l'acide phosphorique n'est pas détruit par le charbon, un tiers reste uni à chaux. Il se passe la réaction suivante :

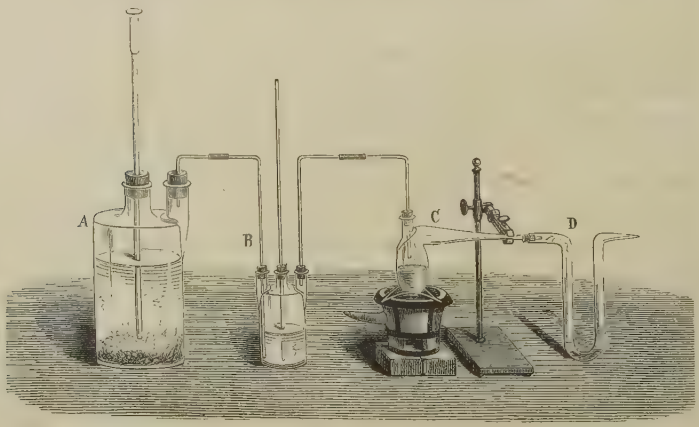
$$3(CaO\,2HO, PhO^5) + 10C = 3(CaO), PhO^3 + 10CO + 6HO + 2Ph.$$

Le phosphore, retiré du récipient, est coloré et mêlé à des matières étrangères; on le purifie en le filtrant dans une caisse pleine d'eau chaude, à travers une couche de noir animal reposant sur une plaque percée de trous, puis à travers une peau de chamois qui retient les matières étrangères que l'eau n'a pas fondues comme le phosphore.

Pour obtenir le phosphore sous la forme de bâtons, on le fond dans de l'eau tiède et on l'aspire dans un tube en verre légèrement conique. L'aspiration se fait souvent au moyen de la bouche; l'opération est sans danger si l'on y prête attention, parce que le phosphore est toujours séparé de la bouche par une colonne d'eau assez haute; mais il est plus prudent de lier, à l'extrémité du tube, une boule creuse de caoutchouc, qu'on comprime d'abord avec la main, puis qu'on laisse revenir à son volume primitif, ce qui force le phosphore à s'élever dans le tube.

On bouche alors, avec le doigt, l'ouverture inférieure du tube, et on le plonge dans l'eau froide; le phosphore se solidifie aussitôt et se détache par un léger choc, en raison de la forme conique du tube.

Quand on a besoin de phosphore parfaitement pur, on le distille dans un courant d'hydrogène (*fig.* 182).




(Fig. 182.)

A, flacon producteur d'hydrogène.

B, flacon laveur.

C, cornue contenant le phosphore.

D, tube en U où le phosphore se condense sous une couche d'eau.

443. **Usages du phosphore.** — Le phosphore ordinaire, qui valait il y a un siècle plus que son poids d'or, coûte aujourd'hui 7 à 8 fr. le kilogramme.

La France en produit environ 60,000 kilogrammes par an, et en consomme à peu près 36,000 kilogrammes, qui sont presque entièrement employés à la fabrication des allumettes; car la préparation de l'acide phosphorique, des phosphates, des phosphures, de la pâte phosphorée, et les usages du phosphore libre dans les laboratoires, n'en consomment proportionnellement qu'une très-faible quantité.

Dans l'origine, une allumette au phosphore, une allumette chimique, se composait d'un morceau de bois, imprégné de soufre à l'une de ses extrémités. On pressait légèrement la partie soufrée dans un petit tube en verre ou en métal au fond duquel était un fragment de phosphore; la pression détachait une parcelle de phosphore qu'on enflammait par une friction un peu vive sur un morceau de liége, de bois etc.; le phosphore allumait le soufre, et le soufre mettait le feu au bois.

Ce procédé était peu commode, car il fallait avoir, outre la boîte à allumettes, une petite bouteille contenant le phosphore, et celui-ci se mouillait rapidement au contact de l'air humide et cessait d'agir. Enfin, ce morceau de phosphore pouvait se détacher du tube et causer des empoisonnements, des incendies, ou au moins des brûlures.

On eut alors l'idée de déposer d'avance, à l'extrémité du bois soufré, la parcelle de phosphore destinée à produire l'inflammation, et l'on atteignit ce résultat au moyen d'une solution chaude et épaisse de gomme dans laquelle on mettait du phosphore et du chlorate de potasse. Le phosphore fondait dans la solution de gomme, et y restait en suspension par suite de la viscosité du liquide; le chlorate se dissolvait et se trouvait

ainsi disséminé dans toute la masse et en contact avec le phosphore.

Quand ce mélange était rendu homogène par l'agitation, on y plongeait les allumettes soufrées; il se déposait sur le soufre une petite quantité de phosphore et de chlorate. Une fois que cette pâte était sèche, il suffisait de frotter légèrement l'allumette pour qu'elle prît feu; mais l'oxydation était si brusque qu'elle s'accompagnait d'une vive déflagration et souvent d'une projection de matière. Pour éviter cet inconvénient, on remplaça le chlorate par le nitrate, et on eut alors des allumettes qu'on vendait sous le nom *d'allumettes sans bruit et sans éclat.*

Plus tard, on reconnut que le phosphore était assez combustible pour brûler aux dépens de l'oxygène de l'air, et que le nitrate de potasse était lui-même inutile, de telle sorte qu'aujourd'hui l'on fait usage de pâtes ainsi composées :

| *Pâte à la colle.* | | *Pâte à la gomme.* | |
|---|---|---|---|
| Phosphore..... | 2.5 | Phosphore..... | 2.5 |
| Colle forte..... | 2.0 | Gomme..... | 2.5 |
| Eau..... | 4.5 | Eau..... | 3 |
| Sable fin..... | 2.0 | Sable fin..... | 2.0 |
| Ocre rouge..... | 0.5 | Ocre rouge..... | 0.5 |
| Vermillon..... | 0.1 | Vermillon..... | 0.1 |

(Traité de chimie de MM. Pelouze et Fremy.)

L'ocre et le vermillon servent simplement à donner de la couleur à la pâte; le sable a pour but d'augmenter le choc en raison de sa dureté.

On commence par fondre la colle ou la gomme dans une chaudière en cuivre, chauffée au bain-marie. Quand la dissolution est à une température voisine de 100°, on y jette le phosphore qui fond aussitôt. On agite avec une spatule en bois afin d'émulsionner le phosphore, puis on incorpore les autres matières en tenant le vase à une température de 35° environ.

Pour déposer cette pâte au bout de l'allumette, on étale la masse, à l'aide d'une règle, dans une auge en cuivre à fond plat, peu profonde; puis on dessèche les allumettes dans un séchoir

chauffé par de la vapeur d'eau ou par de l'eau bouillante circulant dans des tuyaux.

Le rôle du soufre dans les allumettes s'explique sans difficulté : le bois est trop peu combustible pour être enflammé par le phosphore, et celui-ci, d'ailleurs, produit un acide vitreux et déliquescent qui séquestre le bois du contact de l'oxygène de l'air.

Le soufre, qui est plus combustible que le bois, prend feu au contact du phosphore enflammé ; le bois est porté au rouge avant que la combustion du soufre soit terminée, et comme ce dernier corps produit un acide gazeux, l'acide sulfureux, l'oxygène de l'air pénètre sur le bois et entretient sa combustion.

Ces allumettes doivent au soufre qu'elles contiennent l'odeur désagréable et suffocante qu'elles produisent en brûlant. On commence à en fabriquer aujourd'hui dans lesquelles on remplace le soufre par l'acide stéarique, la matière des bougies actuelles. Ce corps gras brûle, en dégageant de l'acide carbonique et de la vapeur d'eau, mais comme il n'est pas assez combustible on y ajoute un peu de chlorate de potasse. Les allumettes au phosphore ordinaire ont trois inconvénients graves : elles produisent fréquemment des incendies en raison de leur facile inflammabilité ; elles sont souvent la cause d'empoisonnements ; enfin leur fabrication est très-dangereuse, parce que les ouvriers, qui sont exposés sans cesse aux vapeurs de phosphore, éprouvent souvent une carie et une nécrose complète de l'os maxillaire supérieur.

On évite ces dangers en remplaçant le phosphore ordinaire par le phosphore rouge, qui est beaucoup moins combustible et qui n'est nullement vénéneux ; mais, comme ces allumettes sont d'un emploi moins commode que les autres elles ne s'y substituent qu'avec une grande lenteur. On les fabrique ainsi :

L'allumette soufrée est plongée dans un mélange de

| | |
|---|---|
| Chlorate de potasse. . . . . | 6 |
| Sulfure d'antimoine . . . . | 3 |
| Colle forte. . . . . | 1 |

L'inflammation n'a lieu que si l'on frotte l'allumette sur un morceau de bois ou de carton recouvert d'un mélange de

| | |
|---|---|
| Phosphore amorphe. . . . . | 10 |
| Peroxyde de manganèse. . . . . | 8 |
| Verre pilé. . . . . | 10 |
| Colle . . . . . | 10. |

Il faut donc avoir l'allumette et la plaque pour obtenir du feu; la plaque peut être suspendue à une muraille hors de la portée des enfants. Malheureusement, le phosphore amorphe se mouille par suite d'une formation d'acide phosphorique, et la plaque se trouve mise rapidement hors d'usage.

Ces allumettes sont rendues obligatoires, en France, dans tous les établissements dépendant du ministère de la guerre; elles commencent à se répandre chez les particuliers, mais la routine, leur prix un peu plus élevé, et l'ennui qu'on éprouve de recourir à la plaque recouverte de phosphore rouge, au lieu de frotter l'allumette sur le premier corps rugueux qu'on trouve à sa disposition, retardent et retarderont probablement pendant un temps encore très-long, leur emploi d'une manière générale. Cependant on fabrique annuellement plus de 2,000 kilogrammes de phosphore rouge.

On vend, depuis quelque temps, à Paris, des allumettes sans phosphore, inventées par M. Canouil, qui sont formées par une pâte contenant du chlorate de potasse et du sulfure d'antimoine. Elles prennent feu quand on les frotte sur un carton imprégné de ce même mélange, et elles s'enflamment même sur du verre si l'on a exagéré dans la pâte la quantité du corps oxydant. Le principe sur lequel repose l'inflammation de ces allumettes est la combustion vive qu'éprouve le sulfure d'antimoine lorsqu'on le soumet à un choc un peu brusque, en présence d'un corps très-oxygéné, comme le chlorate de potasse.

# COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU PHOSPHORE.

Le phosphore forme avec l'oxygène trois composés définis :
1° l'acide phosphorique, $Ph\,O^5$, qui prend naissance quand le phosphore est enflammé dans l'oxygène ou dans l'air ;
2° l'acide phosphoreux, $Ph\,O^3$, qui s'obtient mélangé au précédent quand le phosphore est abandonné dans l'air humide ;
3° l'acide hypophosphoreux, Ph O, qu'on prépare par l'action du phosphore sur les alcalis hydratés.

## ACIDE PHOSPHORIQUE.

On connaît, outre l'acide anhydre $Ph\,O^5$, trois hydrates très-importants dont les formules sont :

$$Ph\,O^5, H\,O$$
$$Ph\,O^5, 2\,H\,O$$
$$Ph\,O^5, 3\,H\,O$$

### ACIDE ANHYDRE.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Ph | = | 43.66 | — | 31 | — | 387.50 |
| $O^5$ | = | 56.34 | — | 40 | — | 500.00 |
| $Ph\,O^5$ | = | 100.00 | — | 71 | — | 887.50 |

444. **Propriétés.** — C'est un corps solide, fixe, se présentant sous forme de flocons blancs semblables à la neige. Sa propriété essentielle est son avidité pour l'eau ; il tombe rapidement en *déliquium* lorsqu'on l'abandonne à l'air, et il occasionne, quand il touche l'eau, le sifflement aigu qu'y produirait un fer rouge. Une fois qu'il est hydraté, on ne peut lui enlever, par la chaleur, l'eau à laquelle il s'est combiné.

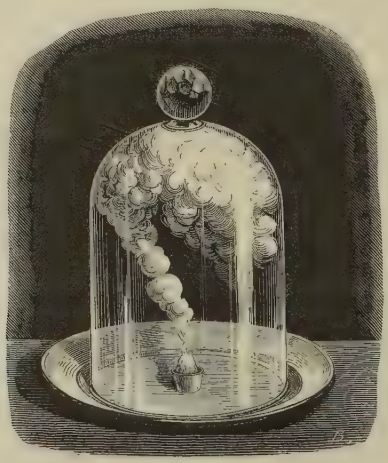
L'acide phosphorique n'est pas un acide tant qu'il n'a pas fixé les éléments de l'eau, car il ne donne pas de phosphates quand on le met en contact avec les bases anhydres ; mais ces sels se forment instantanément si l'eau intervient, ou si l'on substitue les bases hydratées aux bases anhydres. Sa solution commu-

nique à la teinture de tournesol le rouge pelure d'oignon qui est l'indice des acides forts.

M. Dumas a tiré parti de ce corps pour dessécher, d'une façon parfaite, l'hydrogène dont il se servait pour déterminer la composition de l'eau par la synthèse, et pour accomplir, en chimie organique, des déshydratations énergiques. Depuis cette époque, les chimistes en font usage pour des réactions de cet ordre.

445. **Préparation.** — On donne, dans les cours, une idée de sa formation, en brûlant du phosphore sous une cloche, reposant sur une assiette, et remplie d'air préalablement desséché par quelques fragments de chlorure de calcium.

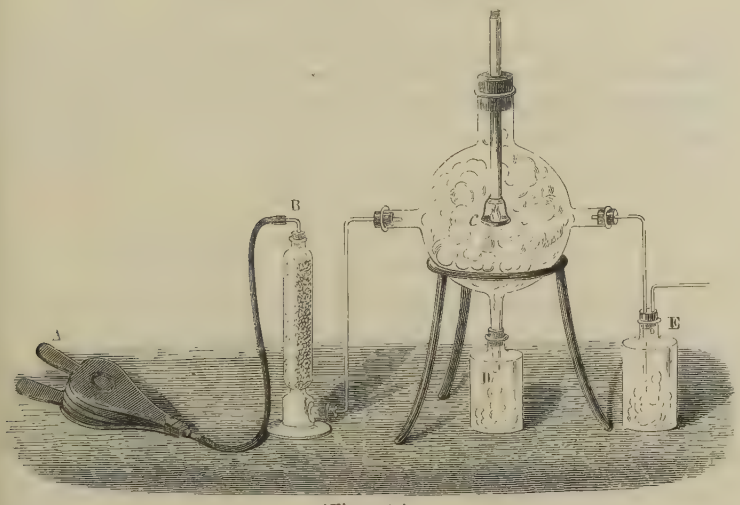
On enlève la soucoupe contenant le chlorure et on la remplace par une petite coupelle en terre où l'on enflamme du phosphore (*fig.* 183).



(Fig. 183.)

Le phosphore continue à brûler tant qu'il rencontre une quantité d'oxygène suffisante, et il en résulte une épaisse fumée, formée de flocons d'acide phosphorique en suspension dans l'air. Ces flocons se condensent peu à peu sur les parois du vase et sur l'assiette, et l'on peut constater, en y faisant tomber quelques gouttes d'eau, toute l'affinité qu'ils possèdent

pour ce liquide. Quand on veut préparer cet acide en quantités notables, on a recours à l'appareil de Lalande, qui est basé sur le même principe (*fig.* 184).




(Fig. 184.)

A, soufflet au moyen duquel on injecte de temps en temps de l'air dans l'appareil.

L'air se dessèche dans l'éprouvette B. Il réagit dans le ballon C sur le phosphore porté au rouge dans le petit creuset en terre qui est suspendu, par le moyen d'un fil de fer, à l'extrémité d'un tube de porcelaine.

L'acide phosphorique se condense dans les deux flacons D et E.

L'appareil étant complétement sec et disposé, on commence l'opération en faisant tomber, par le tube de porcelaine, un fragment de phosphore dans le creuset; on enflamme ce phosphore avec une longue tige de fer dont l'extrémité est portée au rouge, et l'on bouche le tube. On conçoit que l'opération marchera d'une façon continue si l'on a soin de souffler, de temps à autre, de l'air dans le ballon, et de remplacer le phosphore au fur et à mesure de sa consommation. Chaque

fragment de phosphore prend feu, en pénétrant dans le creuset, parce que ce vase est échauffé par la combustion du phosphore.

### HYDRATES D'ACIDE PHOSPHORIQUE.

446. Nous avons fait remarquer (312) qu'il y avait une différence essentielle entre l'acide azotique et l'acide sulfurique. Le premier ne forme, avec chaque base, qu'un seul sel, $MO, AzO^5$, tandis que le second peut en fournir deux, ce qui conduit à doubler sa formule. On a donc :

Acide sulfurique. . . . . $2HO, S^2O^6$,
Sulfates *dits* bisulfates. . . . . $(MOHO), S^2O^6$,
Sulfates *dits* sulfates neutres. . $2MO, S^2O^6$.

Si cette bibasicité de l'acide sulfurique, qui n'est plus mise en doute par les chimistes, n'est pas un fait dont on tienne compte dans l'enseignement, il n'en est pas de même pour l'acide phosphorique, grâce aux travaux de M. Graham.

447. L'acide phosphorique anhydre est susceptible de fournir trois hydrates, plus différents les uns des autres que l'acide azotique ne diffère de l'acide chlorique, car ces deux derniers acides sont monobasiques, tandis que les hydrates d'acide phosphorique constituent trois acides doués d'une basicité différente.

448. Le premier, $PhO^5HO$, ne donne, avec une base MO, qu'un seul sel, $MO, PhO^5$. Il est donc analogue à l'acide azotique : on lui donne le nom d'acide *métaphosphorique*.

449. Le second, $PhO^5\,2HO$, fournit, avec un excès d'une base MO, des sels qui renferment une quantité de base double de celle que contiennent les sels formés par l'acide métaphosphorique, et dont la formule générale est, par conséquent :

$$2MO, PhO^5.$$

Si la base est en quantité insuffisante, un équivalent d'eau peut prendre la place d'un des deux équivalents de base, et l'on obtient des sels dont la formule est :

$$(MOHO), PhO^5.$$

Cet acide, bibasique comme l'acide sulfurique et l'acide sulfureux, se nomme l'acide *pyrophosphorique*.

450. Le troisième, $PhO^5$, 3 HO, donne, en présence d'un excès de base, des sels qui renferment trois fois plus de base que les premiers, et dont la formule est, en conséquence :

$$3\,MO, PhO^5.$$

Si la base est en quantité insuffisante, cet acide fournit deux autres sels, dans lesquels un ou deux équivalents de base sont remplacés par un ou deux équivalents d'eau, et qui ont pour formules :

$$(2\,MO\,HO), PhO^5$$
$$(MO\,2\,HO), PhO^5.$$

Cet acide est donc tribasique. On le désigne quelquefois sous le nom d'acide *paraphosphorique;* mais, comme les deux hydrates précédents finissent toujours par le former, quand ils sont abandonnés en présence de l'eau et des bases, on lui donne le nom d'acide *phosphorique ordinaire*, ou simplement, d'acide *phosphorique.*

L'étude de la chimie organique offre plusieurs exemples d'acides tribasiques. L'un des plus importants constitue le principe acide du citron, l'acide citrique.

ACIDE PHOSPHORIQUE ORDINAIRE :

$$PhO^5\,3\,HO.$$

* 451. **Cet acide est tribasique.** — Nous avons vu (442) que le phosphate de chaux des os, 3 (Ca O) $PhO^5$, traité par l'acide sulfurique, se change en un autre phosphate (Ca O 2 H O), $PhO^5$, qui ne renferme plus qu'un équivalent de chaux, mais dans lequel les deux autres équivalents de chaux ont été remplacés par deux équivalents d'eau.

Lorsqu'on traite ce sel par du carbonate de soude, il se forme un précipité qui contient toute la chaux, et une liqueur qui renferme un sel dont la formule brute est :

$$2\,NaO, PhO^5 + 25\,HO;$$

mais sa formule rationnelle est :

$$(2\,NaO\,HO), PhO^5 + 24\,HO,$$

car ce sel, porté à une température un peu supérieure à 100°, perd 24 équivalents d'eau seulement, tandis que le dernier reste fixé aux autres éléments; on peut même chauffer à 200° sans que le dernier équivalent d'eau s'échappe; il faut donc admettre qu'il y a dans ce corps un équivalent d'eau plus fortement retenu que les autres.

Comme le sel desséché (2 Na O H O), Ph $O^5$, mis en présence de l'eau, en fixe de nouveau 24 équivalents et reforme des cristaux identiques à ceux qu'on avait avant la dessiccation, on admet que ces 24 équivalents d'eau sont de l'eau de *cristallisation*.

Si l'on porte au rouge le composé (2 Na O H O) Ph $O^5$, l'équivalent d'eau est chassé ; mais, comme on ne reproduit plus le sel initial lorsqu'on met ce corps anhydre au contact de l'eau, on considère cette eau comme faisant partie du sel et l'on exprime cette idée en disant que c'est de l'eau de *constitution*, de l'eau *basique*.

Cette manière de voir est confirmée par la réaction du phosphate (2 Na O H O), Ph $O^5$ + 24 H O, sur le nitrate d'argent, car l'oxyde d'argent remplace non-seulement la soude, mais encore cet équivalent d'eau, ainsi que le montre l'égalité suivante :

$$(2\,Na\,O\,H\,O),\,Ph\,O^5 + 3\,(Ag\,O,\,Az\,O^5) = 3\,Ag\,O,\,Ph\,O^5 + 2\,(Na\,O,\,Az\,O^5) + Az\,O^5\,H\,O.$$

Le phosphate d'argent se précipite sous forme d'une poudre jaune.

La liqueur, qui était alcaline au papier de tournesol avant la réaction, devient fortement acide, parce qu'il s'est formé, outre deux équivalents d'azotate de soude qui sont neutres, un équivalent d'azotate d'eau (acide azotique) qui est acide.

* 452. Si l'on ajoute un excès d'acide phosphorique au sel précédent, on obtient, par la concentration de la liqueur, un second phosphate dont la formule brute est :

$$Na\,O,\,Ph\,O^5 + 4\,HO,$$

mais dont la formule rationnelle est :

$$(Na\,O\;2\,HO),\,Ph\,O^5 + 2\,H\,O\,;$$

car, si on le traite par le nitrate d'argent, il se passe la réaction suivante :

$$(Na\,O\,2\,H\,O),\,Ph\,O^5 + 3\,(Ag\,O,\,Az\,O^5) = 3\,Ag\,O,\,Ph\,O^5 + 2\,(Az\,O^5\,H\,O) + Na\,O,\,Az\,O^5.$$

Le même phosphate jaune se précipite et la liqueur se trouve encore plus acide que dans le cas précédent, parce qu'il y a deux équivalents d'acide azotique mis en liberté.

*453. Si l'on traite, au contraire, la dissolution du premier phosphate ($2\,NaO\,HO$), $PhO^5 + 24\,HO$, par du carbonate de soude, on obtient des cristaux qui se représentent par la formule :

$$3\,NaO, PhO^5 + 24\,HO$$

Ce sel ne contient pas d'eau de constitution, car, traité par l'azotate d'argent, il fournit la réaction suivante :

$$3\,NaO, PhO^5 + 24\,HO + 3\,(AgO, AzO^5) = 3\,AgO, PhO^5 + 3\,(NaO, AzO^5) + 24\,HO.$$

la liqueur, qui était alcaline avant l'expérience, ne devient pas acide, mais se trouve parfaitement neutre, parce qu'elle ne contient que de l'azotate de soude.

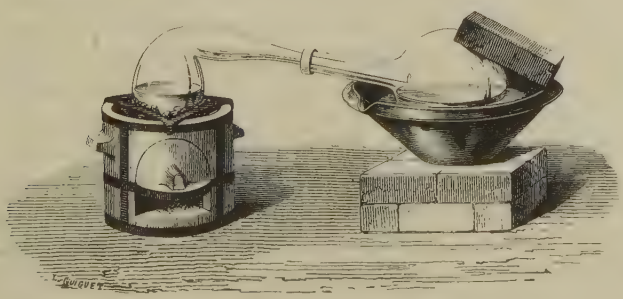
Ces trois réactions montrent donc :

1° Que ces trois sels renferment le même acide phosphorique ;

2° que cet acide phosphorique s'unit à trois équivalents de base ;

3° que l'eau est susceptible de remplacer les bases proprement dites vis-à-vis des acides, et par suite qu'elle est *basique*, dans ces circonstances.

454. **Préparation de l'acide phosphorique ordinaire.** — Pour préparer l'acide phosphorique ordinaire, on place, dans une cornue en verre, 1 partie de phosphore et 15 parties environ d'acide azotique du commerce, étendu de la moitié de son volume d'eau, et l'on chauffe après avoir adapté, sans l'aide d'un bouchon, un récipient à la cornue (*fig.* 185).



(Fig. 185.)

Il se produit des vapeurs rutilantes, dues à ce que l'acide azotique cède une partie de son oxygène au phosphore. Si le phosphore n'est pas complétement attaqué quand la majeure partie de l'eau et de l'acide ont distillé, on laisse refroidir la cornue et l'on y verse ce qui a distillé, en ajoutant un peu d'acide azotique; c'est ce qu'on appelle *cohober*. On chauffe de nouveau, jusqu'à ce que tout le phosphore ait disparu.

A ce moment, on décante le liquide de la cornue dans une capsule de platine et on le concentre pour chasser l'acide azotique et l'eau. Quand il a été amené à consistance sirupeuse, on l'abandonne sous une cloche avec de l'acide sulfurique, et l'on obtient, avec le temps, des cristaux déliquescents qui ont pour composition $Ph\,O^5\,3\,H\,O$.

On produit encore cet acide en traitant le perchlorure de phosphore par l'eau. Ce chlorure disparaît immédiatement dans l'eau, mais il ne s'y trouve pas en dissolution; il réagit sur les éléments de l'eau, comme le montre l'égalité :

$$Ph\,Cl^5 + 8\,H\,O = Ph\,O^5\,3\,H\,O + 5\,H\,Cl.$$

On chasse l'acide chlorhydrique formé en concentrant la liqueur par l'action de la chaleur.

## ACIDE PYROPHOSPHORIQUE

$Ph\,O^5\,2\,H\,O.$

* 455. **Cet acide est bibasique.**

En effet, si l'on calcine au rouge le phosphate primitif, $2\,Na\,O\,H\,O, Ph\,O^5 + 24\,H\,O$, ce sel perd ses 25 équivalents d'eau et fournit un composé qui, mis au contact de l'eau, s'hydrate et donne un nouveau phosphate dont la formule rationnelle est :

$$2\,Na\,O, Ph\,O^5 + 10\,H\,O,$$

car si on le dissout dans l'eau et qu'on y verse du nitrate d'argent, on n'obtient plus le phosphate tribasique jaune, $3\,Ag\,O, Ph\,O^5$, mais un précipité blanc qui a pour formule $2\,Ag\,O, Ph\,O^5$. La réaction est la suivante :

$$2\,Na\,O, Ph\,O^5 + 10\,H\,O + 2\,(Ag\,O, Az\,O^5) = 2\,Ag\,O, Ph\,O^5 + 2\,(Na\,O, Az\,O^5) + 10\,H\,O.$$

La liqueur, alcaline avant l'expérience, se trouve neutre après la réaction, parce qu'elle ne contient que de l'azotate de soude.

Si l'on ajoute un excès d'acide phosphorique à la dissolution du sel précédent, on obtient, par évaporation de la liqueur, des cristaux qui ont pour formule brute :

$$NaO, PhO^5 + HO;$$

mais la formule rationnelle de ce phosphate est :

$$(NaOHO), PhO^5,$$

car il fournit, avec l'azotate d'argent, le même phosphate d'argent que le sel précédent, et un équivalent d'acide azotique libre,

$$(NaOHO), PhO^5 + 2(AgO, AzO^5) = 2AgO, PhO^5 + NaO, AzO^5 + AzO^5HO.$$

La liqueur devient fortement acide.

456. **Préparation de l'acide pyrophosphorique.** — Pour préparer cet acide, on traite un des deux phosphates de soude, dont on vient de parler, par un sel de plomb dissous. Il se forme un précipité de pyrophosphate de plomb, $2\,PbO, PhO^5$, qu'on lave avec soin.

On met ce sel en suspension dans de l'eau et l'on y dirige un courant d'acide sulfhydrique, qui précipite le plomb à l'état de sulfure et qui fournit une dissolution d'acide pyrophosphorique :

$$2\,PbO, PhO^5 + 2\,HS = 2\,PbS + 2\,HO, PhO^5,$$

on filtre pour séparer le sulfure de plomb et l'on abandonne la liqueur, pendant une heure ou deux, dans un vase plat, dans une assiette par exemple, pour que l'acide sulfhydrique en excès s'échappe.

M. Péligot a obtenu, par l'évaporation de cette liqueur à une basse température, des cristaux dont la formule est : $PhO^5\,2\,HO$.

Cet hydrate est fort peu stable : calciné, il fournit l'acide métaphosphorique $PhO^5\,HO$; abandonné au contact de l'eau et des bases, il se transforme rapidement en acide phosphorique ordinaire, $PhO^5\,3\,HO$.

## ACIDE MÉTAPHOSPHORIQUE.

$$Ph\,O^5\,H\,O.$$

457. **Il est monobasique.**

Si l'on calcine le phosphate ($Na\,O\,2\,H\,O$), $Ph\,O^5 + 2\,H\,O$ (452) ou le pyrophosphate ($Na\,O\,H\,O$), $Ph\,O^5$ (455), on obtient un sel déliquescent qui a pour formule $Na\,O$, $Ph\,O^5$, car si on le traite par de l'azotate d'argent on obtient un nouveau phosphate d'argent blanc qui se précipite, $Ag\,O$, $Ph\,O^5$, et une solution d'azotate de soude, comme le montre l'égalité :

$$Na\,O, Ph\,O^5 + Ag\,O, Az\,O^5 = Ag\,O, Ph\,O^5 + Na\,O, Az\,O^5.$$

458. **Préparation de l'acide métaphosphorique.** — Pour préparer cet acide, on calcine au rouge, dans un creuset de platine, les deux autres hydrates, ou plus simplement le phosphate d'ammoniaque du commerce, jusqu'à ce que ce sel cesse de dégager des fumées. L'acide obtenu constitue une masse incolore, semblable à du verre fondu ; on la coule dans un vase de platine.

Cette matière se solidifie en un verre parfaitement transparent, et l'on peut, avant que la solidification soit complète, en tirer des fils très-fins, semblables à des fils de verre ordinaire. Il faut se hâter de l'enfermer, car elle absorbe rapidement l'humidité de l'air et se transforme en acide pyrophosphorique, puis en acide ordinaire.

Quand on veut obtenir simplement une dissolution de cet acide, on dissout dans l'eau l'acide phosphorique anhydre. Cette liqueur ne tarde pas à fixer un, puis deux équivalents d'eau.

Cet hydrate chasse, sous l'influence de la chaleur, l'acide azotique, l'acide chlorhydrique, l'acide sulfurique lui-même, de leurs combinaisons salines, parce qu'il est indécomposable par la chaleur.

459. **Caractères de ces trois hydrates.** — Ces trois hydrates possèdent une acidité considérable. On les distingue par les caractères suivants :

L'acide métaphosphorique dissous coagule l'albumine et précipite en blanc le chlorure de barium.

Les deux autres ne précipitent ni le chlorure de barium ni l'albumine.

On distingue ces deux derniers en versant de l'azotate d'argent dans leur solution préalablement saturée par une base. L'acide phosphorique ordinaire fournit un précipité jaune, et l'acide pyrophosphorique un précipité blanc. L'acide métaphosphorique donne aussi un précipité blanc avec les sels d'argent.

460. **Composition de l'acide phosphorique anhydre et de ses hydrates.** — M. Schrötter a déterminé la composition de l'acide phosphorique anhydre en faisant passer un courant d'oxygène sec sur un poids connu de phosphore rouge.

31 de phosphore absorbent 40 d'oxygène, c'est-à-dire 5 équivalents, pour faire 71 d'acide phosphorique ; donc, la formule la plus simple de cet acide est $PhO^5 = 71$.

On dose l'eau dans les hydrates d'acide phosphorique par le procédé indiqué au sujet de l'acide azotique (219).

Si l'on rapporte leur composition à $PhO^5 = 71$, on trouve que :

| | | | |
|---|---|---|---|
| l'acide métaphosphorique a pour formule | $PhO^5\,HO$. . . . | = | 80 |
| » pyrophosphorique » | » $PhO^5$, 2 HO. . . . | = | 89 |
| » phosphorique ordinaire » | » $PhO^5$, 3 HO. . . . | = | 98 |

Telles sont les formules les plus simples de ces acides : nous allons montrer que ce sont aussi celles qu'il convient d'adopter.

* 461. **Équivalent de ces acides.** — La capacité de saturation de ces trois acides vérifie ces formules et les équivalents précédents; en effet :

1° L'expérience montre que 47 de potasse sont unis à 71 d'acide phosphorique dans les métaphosphates, et que cet acide est monobasique : donc il y a, dans les métaphosphates, 5 fois plus d'oxygène à l'acide qu'à la base ; la formule de ces sels est $MO, PhO^5$ et celle de l'hydrate métaphosphorique est $HO, PhO^5$.

2° L'acide pyrophosphorique étant bibasique, son équivalent

est la quantité qui sature $2 \times 47$ de potasse, $2 \times 31$ de soude, c'est-à-dire la quantité de base renfermant 16 d'oxygène (89). Or l'expérience montre que c'est 71 d'acide pyrophosphorique $PhO^5$ qui jouit de cette propriété : donc, le rapport de l'oxygène de l'acide a l'oxygène de la base est de 5 : 2 dans les pyrophosphates, et

par conséquent :

la formule des pyrophosphates est. . . . . 2 M O, $PhO^5$
et celle de l'hydrate pyrophosphorique doit être 2 H O, $PhO^5$.

3° Pareillement, l'acide phosphorique ordinaire étant tribasique, son équivalent est la quantité qui sature $3 \times 47$ de potasse, $3 \times 31$ de soude, c'est-à-dire la proportion de base renfermant 24 d'oxygène. Or l'expérience montre que 71 d'acide phosphorique jouissent de cette propriété : donc, le rapport de l'oxygène de l'acide à l'oxygène de la base est de 5 : 3 dans les phosphates ordinaires, et

par conséquent :

la formule des phosphates est. . . . . 3 M O, $PhO^5$
et » de l'hydrate phosphorique doit être 3 H O, $PhO^5$.

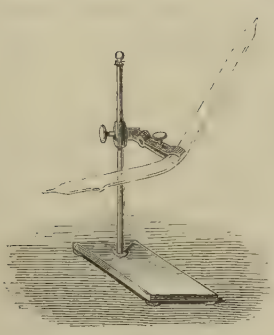
4° Ainsi, en admettant la formule $PhO^5$ pour l'acide anhydre, on se rend compte de la génération des trois hydrates qu'il forme et de leur basicité.

## ACIDE PHOSPHOREUX.

$PhO^3 = 55$

| | | | |
|---|---|---|---|
| Ph | = 56.36 | — 31 | — 387.50 |
| $O^3$ | = 43.64 | — 24 | — 500.00 |
| $PhO^3$ | = 100.00 | 55 | 887.50 |

Lorsqu'au lieu d'enflammer le phosphore dans l'air en excès, on chauffe ce corps dans un tube de verre effilé, de façon à ce que l'air s'y trouve en quantité insuffisante pour former de l'acide phosphorique, on obtient des flocons blancs qui se subli-



(Fig. 186.)

ment dans la partie supérieure du tube (*fig.* 186). Ces flocons volatils constituent l'acide phosphoreux, dont on n'obtient ainsi que de très-faibles quantités. Ils prennent feu et se transforment en acide phosphorique dès que l'air intervient pour une plus forte proportion.

La volatilité de ce corps et sa facile oxydabilité le distinguent immédiatement de l'acide phosphorique.

On le prépare facilement en combinaison avec l'eau au moyen du protochlorure $PhCl^3$. Ce chlorure est un liquide plus lourd que l'eau, mais décomposable par elle ; il se précipite d'abord au fond, mais la réaction se déclare bientôt, surtout si l'on agite :

$$PhCl^3 + 6HO = PhO^3, 3HO + 3HCl.$$

L'excès d'eau employée dissout les deux acides formés. On chauffe la liqueur à une température de 50° ou 60°, jusqu'à ce qu'elle acquière une consistance sirupeuse, et l'on termine l'évaporation dans le vide. On obtient une masse cristalline qui est l'hydrate, $PhO^3$, 3 HO. Si l'on cherche à le concentrer davantage, il se détruit et fournit de l'acide phosphorique qui reste dans la liqueur, et de l'hydrogène phosphoré, $PhH^3$, contenant de petites quantités d'hydrogène.

462. **Propriété caractéristique.** — La propriété caractéristique de cet acide est son avidité pour l'oxygène ; il enlève ce gaz, même à l'acide sulfureux, car si l'on chauffe une solution de ces deux acides, il se forme de l'acide phosphorique et un dépôt laiteux de soufre.

Quand on traite par une base cet hydrate, $PhO^3$, 3 HO, il perd un ou deux équivalents d'eau, de sorte que c'est un acide bibasique, mais le troisième reste dans la constitution du sel.

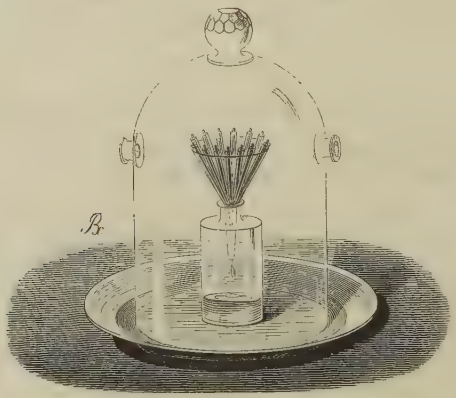
Donc, les phosphites ont pour formule,

$$2MO, HO\ PhO^3$$
$$(MOHO), HO\ PhO^3.$$

M. Wurtz a proposé de représenter l'acide phosphoreux hydraté par la formule $PhO^4H$, $2HO$, pour expliquer cette particularité.

463. **Acide hypophosphorique ou phosphatique.** — On avait admis l'existence d'un acide, intermédiaire entre l'acide phosphorique et l'acide phosphoreux, qu'on appelait l'acide phosphatique, mais cette substance n'est qu'un mélange de ces deux acides.

On le prépare en introduisant des bâtons de phosphore dans des tubes de verre, effilés à la partie inférieure, placés dans un entonnoir qui repose sur un flacon contenant de l'eau jusqu'au niveau de la douille de l'entonnoir. Cet appareil est disposé, sur une assiette, dans une cloche en verre munie de deux ouvertures latérales (*fig.* 187).




(Fig. 187.)

L'action s'opère lentement à la température ordinaire, et l'eau se charge du mélange acide, au point de devenir très-visqueuse.

**Usages.** — On se sert, en pharmacie, de la réaction de l'acide phosphoreux sur l'acide sulfureux, pour voir si l'acide phosphorique renferme de l'acide phosphoreux.

On déduit la formule $PhO^3$ de la formule du protochlorure de phosphore (479).

## ACIDE HYPOPHOSPHOREUX.

$$PhO = 39.$$

On connaît cet acide seulement à l'état d'hydrate. Lorsqu'on fait bouillir du phosphore avec une solution de potasse, de soude, de baryte, l'eau est décomposée et le phosphore s'unit aux deux éléments. Il en résulte de l'hydrogène phosphoré qui se dégage, et un hypophosphite qui reste dissous. La même réaction a lieu quand on remplace les oxydes par les sulfures. Si l'on veut obtenir l'acide hypophosphoreux lui-même, il faut employer la baryte; une fois qu'on s'est procuré l'hypophosphite de baryte, on traite ce sel par une dissolution faible d'acide sulfurique, jusqu'à ce que le précipité de sulfate de baryte cesse de se former, et l'on évapore doucement à consistance sirupeuse. Quand on est arrivé à ce terme on s'arrête, sans quoi, l'acide se décompose en hydrogène phosphoré qui se dégage et en acide phosphorique qui reste dissous.

Sa composition est $PhO, 3HO$.

**Propriétés caractéristiques.** — C'est un liquide incolore, visqueux, destructible par la chaleur. Son oxydabilité, plus grande encore que celle de l'acide phosphoreux, est le trait saillant de son histoire : il réduit un grand nombre d'oxydes métalliques, il décompose, sous l'influence de la chaleur, l'acide sulfureux et l'acide sulfurique, et il en précipite le soufre.

464. **Action des bases.** — C'est un acide monobasique. Sous l'influence des bases, deux de ses équivalents d'eau restent unis aux éléments du sel, de sorte que les hypophosphites ont pour expression générale :

$$PhO\,2HO, MO,$$

aussi M. Wurtz a-t-il proposé de représenter l'acide hypophosphoreux hydraté par la formule :

$$PhH^2O^3, HO,$$

qui rendrait compte de sa réaction sur les bases.

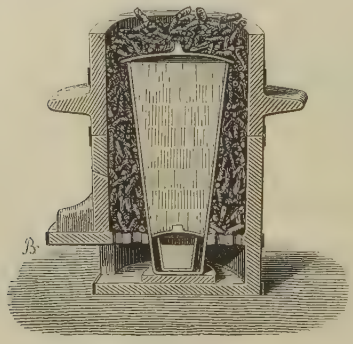
# PHOSPHURES D'HYDROGÈNE.

On avait, sur les combinaisons du phosphore et de l'hydrogène, des notions très-incomplètes et très-inexactes, avant que M. Paul Thénard entreprît leur étude, qui est hérissée de difficultés de toute nature. Il l'a parfaitement élucidée, et, grâce à lui, nous savons qu'il existe :

un phosphure d'hydrogène solide, $Ph^2H$,
un phosphure d'hydrogène liquide, $PhH^2$,
et un phosphure d'hydrogène gazeux, $PhH^3$.

Il est difficile d'obtenir ce dernier à l'état de pureté; le plus souvent, il renferme des traces du phosphure liquide, qui lui donnent la propriété d'être spontanément inflammable. On supposait, avant les travaux de M. P. Thénard, que ce mélange était une espèce chimique distincte.

465. **Préparation du phosphure de calcium.** — La préparation de ces divers composés exige l'emploi d'une substance, nommée *phosphure de chaux* ou phosphure de calcium. Pour l'obtenir, on dirige de la vapeur de phosphore sur de la chaux portée au rouge.



(Fig. 188.)

La meilleure manière d'opérer consiste à placer, dans le fond d'un grand creuset en terre, un petit creuset en porcelaine contenant du phosphore qui y a été fondu d'avance sous un peu d'eau. On écoule cette eau, on met le couvercle du creuset de porcelaine, et l'on remplit le creuset en terre de bâtons de craie récemment calcinés (*fig.* 188).

On place ce creuset dans un fourneau dont la grille est

percée; de cette façon, le creuset repose sur le fond du fourneau et le phosphore se trouve dans le cendrier, c'est-à-dire à une hauteur moindre que celle de la grille.

On porte d'abord la chaux à la température du rouge vif, puis on met quelques charbons dans le cendrier, de manière à distiller le phosphore avec lenteur.

Quand l'opération est terminée et que le creuset est refroidi, on trouve dans ce vase une matière brune qui a conservé la forme de la craie. C'est un produit complexe renfermant, outre du phosphure de calcium, $PhCa^2$, qui est son principe utile, de la chaux et du phosphate de chaux.

## PHOSPHURE D'HYDROGÈNE LIQUIDE.

$$PhH^2 = 33$$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Ph | = 93.94 | — 31 | — | 387.50 |
| $H^2$ | = 6.06 | — 2 | — | 25 |
| $PhH^2$ | = 100.00 | 33 | | 412.50 |

Il a été découvert par M. Paul Thénard.

466. **Propriétés.** — C'est un liquide incolore, qui se congèle dans un mélange de glace et de sel bien préparé. Il est d'une extrême instabilité : une température de 30°, la lumière diffuse, et, à plus forte raison, les rayons solaires directs, l'influence du temps dans une obscurité profonde, le contact d'un grand nombre de corps, le détruisent avec rapidité. Les substances qui le décomposent sont de nature diverse et semblent n'agir que par leur présence. Au premier rang, il faut placer l'acide chlorhydrique, l'essence de térébenthine, l'alcool, certains corps en poudre. Sous ce rapport, le phosphure d'hydrogène liquide a de l'analogie avec le bioxyde et le bisulfure d'hydrogène.

Il se forme, dans ces circonstances, du phosphure solide et du phosphure liquide, et l'on utilise ce dédoublement pour préparer ces corps :

$$5\,PhH^2 = Ph^2H + 3\,PhH^3.$$

Ce liquide est spontanément inflammable. Quand on ouvre une ampoule n'en contenant que quelques gouttes, il s'écoule un ruisseau de feu qui produit un épais brouillard d'acide phosphorique anhydre.

Des traces de ce corps introduites dans des gaz combustibles, l'hydrogène, l'oxyde de carbone, le phosphure d'hydrogène gazeux, etc., leur communiquent la propriété de s'enflammer spontanément au contact de l'air.

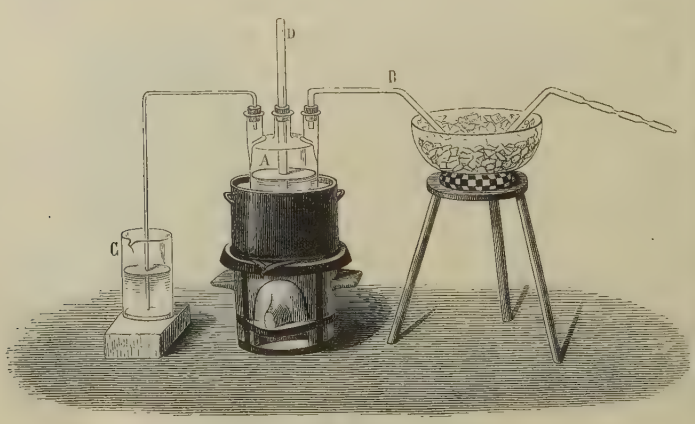
467. **Préparation.** — On décompose le phosphure de calcium par l'eau :

$$Ph\,Ca^2 + 2\,H\,O = Ph\,H^2 + 2\,Ca\,O.$$

Telle est la réaction initiale ; mais l'hydrogène phosphoré liquide, en présence de la chaux, produit plusieurs décompositions secondaires desquelles il résulte : du phosphure gazeux, du phosphure solide, de l'hydrogène et de l'hypophosphite de chaux.

$$5\,Ph\,H^2 = Ph^2\,H + 3\,Ph\,H^3$$
$$Ph\,H^2 + Ca\,O\,H\,O = H^3 + Ca\,O.\,Ph\,O.$$

A, flacon d'un litre et demi contenant de l'eau chauffée, à 40° ou 50°, dans un bain-marie (*fig.* 189).




(Fig. 189.)

B, tube cinq fois recourbé portant à son extrémité trois petites ampoules; il est placé dans un mélange de glace et de sel.

C, vase contenant de l'eau dans laquelle se dégage le gaz, lorsqu'à la fin de l'opération le tube refroidi se bouche, par suite de la congélation de l'eau et du phosphure qui s'y sont condensés.

D, tube large par lequel on fait tomber les bâtons de phosphure.

L'opération doit être faite dans une obscurité profonde. On commence par déboucher la tubulure du flacon qui doit être fermée par le tube B, et l'on fait tomber quelques fragments de phosphure dans le flacon. Le gaz se produit aussitôt, prend feu et brûle avec explosion au contact de l'oxygène de l'air contenu dans ce vase. Au bout de deux ou trois minutes, cet oxygène ayant été consommé, on ferme l'appareil.

L'opération doit être conduite avec une rapidité telle, qu'en un quart d'heure ou vingt minutes, on ait introduit 150 à 200$^{gr}$ de phosphure. Elle s'arrête d'elle-même par l'obstruction du tube.

A ce moment, on détache le tube B, on bouche l'ouverture, qui pénétrait dans le flacon, avec le doigt recouvert d'une plaque de caoutchouc double ou triple, et l'on ferme à la lampe la pointe effilée. On chauffe, avec la main, la partie du tube qui était dans le mélange de glace et de sel : le phosphure fond, ainsi qu'une partie de la glace. On plonge de nouveau le tube dans le mélange réfrigérant pour resolidifier l'eau, puis, en inclinant le tube, on fait passer successivement le phosphure liquide dans les ampoules qu'on ferme à la lampe.

Cette préparation est une des plus délicates de la chimie.

## PHOSPHURE D'HYDROGÈNE SOLIDE.

$Ph^2H = 63$

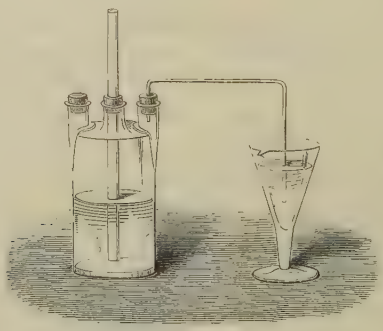
| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| $Ph^2$ | = | 98.41 | — | 62 | — 775.00 |
| H | = | 1.59 | — | 1 | — 12.50 |
| $Ph^2H$ | = | 100.00 | | 63 | 787.50 |

468. **Propriétés.** — C'est un corps jaune, insoluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther: il est détruit par la chaleur, au-dessus de 180°, en phosphore et en hydrogène; il prend feu à 160° dans l'air et se change en acide phosphorique et en eau.

**Préparation.** — On le prépare par la décomposition du phosphure liquide :

$$5\,PhH^2 = Ph^2H + 3\,PhH^3.$$

C'est M. Leverrier qui a signalé le premier son existence; il l'obtenait, en abandonnant à la lumière des éprouvettes contenant le phosphure d'hydrogène spontanément inflammable, qui est un mélange du phosphure gazeux $PhH^3$ et du phosphure liquide $PhH^2$, et en recueillant la poudre jaune qui se séparait. Ce procédé n'en donne que de très-petites quantités. Pour le préparer en proportion notable, on attaque le phosphure de calcium par l'eau, et l'on recueille le gaz dans un verre contenant de l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau (*fig.* 190).



(Fig. 190.)

Le tube de dégagement doit être très-large; sans cette précaution, il s'obstrue par le dépôt du phosphure solide. On recueille la poudre sur un filtre, on la lave à l'eau, puis à l'alcool, et on la dessèche à 100°.

## PHOSPHURE D'HYDROGÈNE GAZEUX.

SYNONYME : Hydrogène protophosphoré.

$PhH^3 = 34$

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Ph = | 91.18 | — | 31 | — | 387.50 | — 1[v] |
| $H^3$ = | 8.82 | — | 3 | — | 37.50 | — 6[v] |
| $PhH^3$ = | 100.00 | | 34 | | 425.00 | 4[v] |

469. **Propriétés.** — C'est un gaz incolore, d'une odeur d'ail prononcée ; sa densité est 1.185. L'eau en dissout environ un huitième de son volume ; il est soluble dans l'alcool, dans l'éther et dans les essences.

Il n'est pas spontanément inflammable ; il exige pour prendre feu une température de 100°.

Il est attaqué par le chlore, à la température ordinaire, avec une telle énergie que le mélange prend feu. Si l'on agissait sur plusieurs bulles de gaz à la fois, l'éprouvette pourrait être projetée avec explosion. Le mieux est de faire arriver le chlore, bulle à bulle, dans le phosphure, et de ne pas ajouter une seconde bulle, si la précédente n'a pas pris feu.

Ce gaz est absorbé par les solutions d'argent, de cuivre, etc.

Comme, le plus souvent, il est mêlé à de l'hydrogène, on tire parti de cette propriété pour déterminer son degré de pureté. Il suffit de l'agiter pendant quelques instants avec du sulfate de cuivre et de mesurer le gaz résidu.

Une faible quantité de bioxyde d'azote le rend spontanément inflammable.

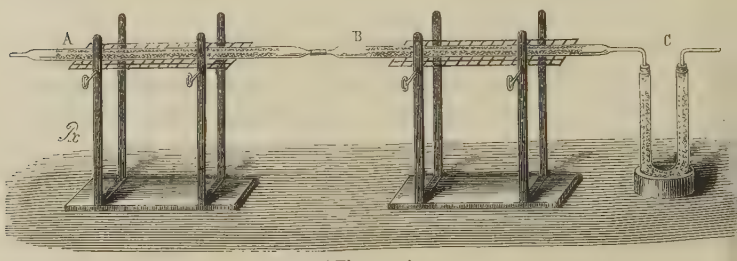
470. **Ses analogies avec le gaz ammoniac.** — Il réagit sur certains chlorures anhydres, le chlorure d'étain, le perchlorure d'antimoine, etc., en produisant des composés analogues à ceux que le gaz ammoniac donne dans les mêmes circonstances.

Il s'unit directement à l'acide bromhydrique et à l'acide iodhydrique, pour former des sels cristallisés en cubes. Ces composés sont destructibles par l'eau ; ils sont formés, comme les sels ammoniacaux correspondants, de volumes égaux d'acide et de phosphure d'hydrogène.

* 471. **Composition de l'hydrogène phosphoré.** — On com-

mence par déterminer la proportion d'hydrogène libre contenu dans ce gaz, par l'agitation avec une solution de sulfate de cuivre (469), puis on procède à l'analyse dont voici les principes :

1° le gaz est décomposé par du cuivre qui absorbe le phosphore ; — 2° l'hydrogène, mis en liberté, est dosé à l'état d'eau (*fig.* 191).




(Fig. 191.)

On opère de la façon suivante : le gaz passe d'abord à travers un premier tube A, en verre vert, contenant du cuivre chauffé au rouge ; on pèse le tube avant et après l'expérience : l'augmentation de poids donne la quantité de phosphore. L'hydrogène mis en liberté traverse ensuite le tube B, contenant de l'oxyde de cuivre chauffé au rouge ; il se forme de l'eau qu'on condense dans le tube en U, C, qui est rempli de pierre ponce imbibée d'acide sulfurique : de l'augmentation du poids de ce tube on conclut la quantité d'hydrogène. Il est nécessaire de remplir les tubes d'azote, avant et après l'expérience, et d'entourer de clinquant les tubes chauffés. 100 parties de ce phosphure contiennent :

| | |
|---|---|
| Phosphore. | 91.18 |
| Hydrogène. | 8.82 |
| | 100.00 |

* 472. **Équivalent de ce phosphure.** — Ses analogies avec le gaz ammoniac $AzH^3$ (470) ont conduit les chimistes à lui donner la formule $PhH^3$ et, par suite, l'équivalent 34, car on a :

$$\frac{8.82}{91.18} = \frac{3}{x} \quad x = 31$$

* 473. **Équivalent du phosphore.** — 31 est l'équivalent du phosphore, notamment parce que c'est la quantité de ce corps qui s'unit à 3 d'hydrogène pour former le phosphure $PhH^3$, analogue au gaz ammoniac $AzH^3$ (441).

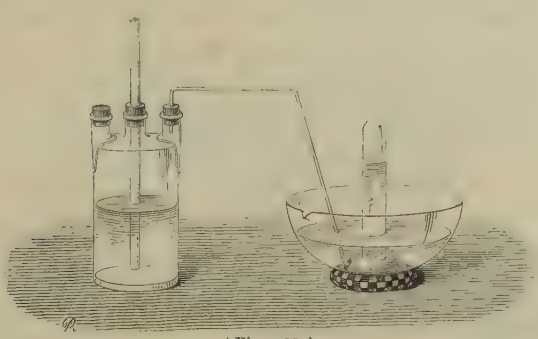
* 474. **Équivalent de ces corps en volume.** — La formule $PhH^3$ correspond à 4 volumes. En effet, Gay-Lussac et Thénard ont reconnu qu'un volume d'hydrogène phosphoré, décomposé par le chlore, donne 3 volumes d'acide chlorhydrique, qui contiennent $1^{vol.},5$ d'hydrogène; par conséquent, 4 volumes de ce gaz contiennent 6 volumes d'hydrogène ou 3 équivalents.

Si l'on retranche du poids d'un volume de ce phosphure. . . . 1.185
le poids d'un volume et demi d'hydrogène. . 0,103
on trouve le nombre. . . . . 1.082
qui est égal au quart de la densité du phosphore.

Il en résulte que 4 volumes de phosphure gazeux renferment 1 volume de phosphore.

475. **Préparation.** — Le meilleur mode de préparation de ces corps est basé sur la décomposition du phosphure liquide par l'acide chlorhydrique.

On remplit aux trois quarts un flacon bitubulé (*fig.* 192) d'a-



(Fig. 192.)

cide chlorhydrique étendu de son volume d'eau, et l'on fait tomber, par un tube large, des bâtons de phosphure de calcium.

$$5\,PhH^2 = Ph^2H + 3\,PhH^3.$$

On recueille le gaz sur la cuve à eau.

Ce corps peut être également obtenu en décomposant, par la chaleur, l'acide phosphoreux hydraté (461).

$$4\,(Ph\,O^3\,3\,HO) = Ph\,H^3 + 3\,(Ph\,O^5\,3\,HO).$$

Dans ce cas, il est toujours mélangé à de l'hydrogène, par suite de la tendance de l'acide phosphoreux à se changer en acide phosphorique, en présence de l'eau. C'est en faisant usage de ce procédé que H. Davy isola pour la première fois ce phosphure.

## PHOSPHURE D'HYDROGÈNE SPONTANÉMENT INFLAMMABLE.

476. **Propriétés.** — Ce gaz a été découvert par Gingembre en 1793; il a été longtemps considéré comme une espèce distincte et appelé du nom *d'hydrogène perphosphoré;* mais nous avons dit que c'était un mélange de phosphure gazeux et de phosphure liquide, et qu'il devait à ce dernier son inflammabilité spontanée.

Il perd cette inflammabilité à la lumière, parce que le phosphure liquide se décompose; il en résulte une poudre jaune qui est le phosphure solide. Les corps qui détruisent le phosphure liquide lui font perdre également cette inflammabilité.

Quand on fait dégager des bulles de ce gaz dans l'air, elles s'enflamment en produisant, si l'air est tranquille, des couronnes de fumée blanche d'acide phosphorique, couronnes qui s'élargissent à mesure qu'elles s'élèvent, qui se détachent ensuite en banderolles, et qui finissent par disparaître en dissolution dans l'humidité de l'air (*fig.* 193).

(Fig. 193.

La manière la plus simple de produire

ces couronnes consiste à jeter du phosphure de calcium dans l'eau.

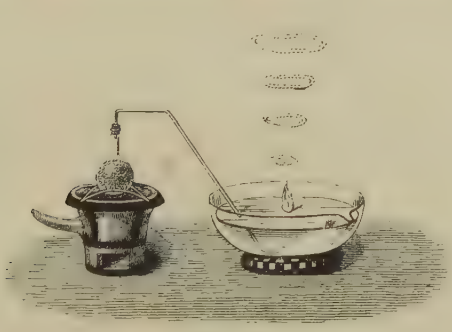
Ce gaz possède, à l'inflammabilité près, les caractères du phosphure gazeux pur.

477. **Préparation.** — On pourrait exécuter la réaction précédente dans un flacon tubulé et recueillir le gaz.

On préfère, en général, obtenir ce corps par l'action de l'eau sur une base puissante : potasse, chaux, etc.

1° *Potasse.* On place quelques fragments de phosphore dans un ballon de 50 cc. environ; on remplit ce vase aux trois quarts avec une dissolution de potasse moyennement concentrée, et l'on chauffe sans adapter le tube abducteur, parce que le gaz, étant spontanément inflammable, réagirait avec explosion sur l'oxygène de l'air contenu dans le ballon et projetterait ce tube. Quand le gaz commence à brûler au goulot, on dispose le tube et l'on recueille le gaz sur la cuve à eau.

2° *Chaux.* On fait une bouillie épaisse avec de la chaux (*fig.* 194) et l'on en façonne des boulettes, au milieu desquelles



(Fig. 194.)

on met un petit fragment de phosphore; on les introduit dans un petit ballon qu'on finit de remplir avec de la chaux éteinte, et l'on chauffe.

La réaction est la même dans l'un et l'autre cas :

$$3\,Ph + 2\,(Ca\,O, H\,O) = 2\,(Ca\,O, Ph\,O) + Ph\,H^2.$$

Ce phosphure liquide se décompose, comme nous l'avons

indiqué (467), surtout sous l'influence de la lumière, et donne du phosphure gazeux, du phosphure solide et de l'hydrogène.

D'autres chimistes admettent qu'il se passe concurremment les deux réactions :

$$3\,Ph + 2\,(Ca\,O, H\,O) = 2\,(Ca\,O, Ph\,O) + Ph\,H^2$$
$$4\,Ph + 3\,(Ca\,O, H\,O) = 3\,(Ca\,O, Ph\,O) + Ph\,H^3.$$

La proportion d'hydrogène, faible dans le commencement, va croissant, par suite de la tendance qu'ont les hypophosphites à se transformer en phosphates :

$$K\,O, Ph\,O + 2\,K\,O + 4\,H\,O = 3\,K\,O, Ph\,O^5 + 4\,H.$$

# COMBINAISONS DU CHLORE AVEC LE PHOSPHORE.

Le chlore fournit avec le phosphore deux chlorures, $PhCl^3$, $PhCl^5$, correspondants par leurs formules à l'acide phosphoreux $PhO^3$ et à l'acide phosphorique $PhO^5$.

## PROTOCHLORURE DE PHOSPHORE.

$$PhCl^3 = 137.5$$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Ph = | 22.56 — | 31 — | 387.50 — | 1 v |
| $Cl^3$ = | 77.44 — | 106.5 — | 1329.60 — | 6 v |
| $PhCl^3$ = | 100.00 | 137.5 | 1717.10 | 4 v |

478. **Propriétés.** — C'est un corps liquide, incolore, d'une odeur irritante. Il est très-réfringent. Sa densité est 1.45. Il bout à 78°. La densité de sa vapeur est 4.742.

Sa propriété capitale est la décomposition qu'il éprouve au contact de l'eau. On l'utilise pour la préparation de l'acide phosphoreux et pour la détermination de l'équivalent du phosphore.

* 479. **Composition.** — M. Dumas a opéré de la façon suivante : On pèse un certain poids de protochlorure de phosphore dans une ampoule de verre qu'on brise dans un grand flacon, bouché à l'émeri, renfermant de l'eau acidulée par l'acide azotique. Il en résulte de l'acide phosphoreux et de l'acide chlorhydrique :

$$PhCl^3 + 3\,HO = PhO^3 + 3\,HCl.$$

On agite le liquide, tant que le flacon renferme des vapeurs, on y ajoute du nitrate d'argent, qui précipite tout le chlore, et l'on détermine le poids du chlorure d'argent formé.

La formule et l'équivalent du chlorure d'argent étant parfaitement fixés (358), on conclut, du poids de ce chlorure, la quantité de chlore renfermée dans le poids de chlorure de phosphore employé. La différence entre ce dernier poids et celui du chlore donne la proportion de phosphore.

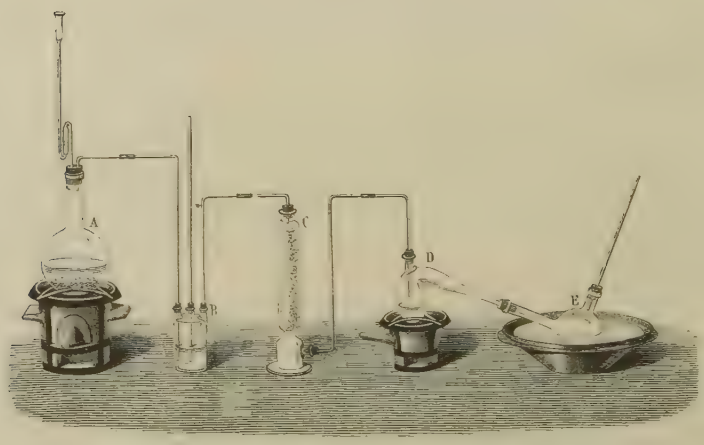
On trouve que $3 \times 35.5$ de phosphore sont unis dans ce composé à 31 de phosphore. Sa formule la plus simple est donc $Ph\,Cl^3$; c'est celle qu'il convient de lui attribuer, car ce corps fournissant, par l'action de l'eau, de l'acide phosphoreux, doit avoir une formule correspondante à la sienne. Celle-ci est d'ailleurs fixée à $Ph\,O^3$ par sa capacité de saturation et par la considération développée au paragraphe 99.

La formule $Ph\,Cl^3$ correspond à 4 volumes de vapeur, car,

| | |
|---|---|
| si l'on ajoute au poids d'un quart de volume de phosphore. . | 1.082 |
| le poids d'un volume et demi de chlore. . . | 3.660 |
| on obtient le nombre. . . | 4.742 |

qui est égal à la densité de ce chlorure.

480. **Préparation.** — On obtient ce chlorure par l'action directe du chlore sec sur le phosphore en excès (*fig.* 195).




(Fig. 195.)

A, ballon producteur de chlore.

B, flacon laveur renfermant de l'acide sulfurique.

C, Éprouvette contenant de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique.

D, cornue renfermant du sable et du phosphore.

E, récipient entouré d'eau froide.

On se hâte de dessécher du phosphore dans des doubles de papier buvard, de l'introduire dans la cornue, et de faire arriver le chlore pour que le phosphore ne brûle pas dans l'air de la cornue.

Dès que le chlore pénètre dans la cornue, le phosphore prend feu, et la chaleur suffit pour faire distiller le chlorure, qui est ainsi soustrait à l'action d'un excès de chlore. On chauffe à la fin pour attaquer une certaine quantité de phosphore rouge qui se forme dans la réaction, et l'on arrête le courant dès que le phosphore a disparu.

On redistille ensuite le protochlorure pour séparer le phosphore dissous ou entraîné.

## PERCHLORURE DE PHOSPHORE.

$$Ph\,Cl^5 = 208{,}5$$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Ph = | 14.88 — | 31.0 — | 387 50 — | 1$^v$ |
| $Cl^5$ = | 85.12 — | 177.5 — | 2216.00 — | 10$^v$ |
| $Ph\,Cl^5$ = | 100.00 | 208.5 | 2603.50 | 8$^v$ |

481. **Propriétés.** — Ce corps est solide, blanc, légèrement jaunâtre, cristallisé. Il bout vers 148°, il fond à une température voisine de son point d'ébullition. Sa densité de vapeur est 3.65.

Il se décompose au contact d'un excès d'eau :

$$Ph\,Cl^5 + 8\,H\,O = Ph\,O^5\,3\,H\,O + 5\,H\,Cl$$

* 482. **Composition.** — On tire parti de la propriété précédente pour l'analyser.

Cette analyse se fait comme celle du protochlorure de phosphore (479).

Comme ce composé se transforme en acide phosphorique $Ph O^5$, on lui donne la formule $Ph Cl^5$.

* 483. **Constitution.** — Cette formule correspond à 8 volumes de vapeur. En effet, si l'on ajoute :

| | |
|---|---|
| le poids d'un volume de vapeur de phosphore qui est. ... | 4.32 |
| au poids de 10 volumes de chlore. . . . . | 24 40 |
| on obtient le nombre. . . . . | 28.72 |

qui, divisé par 8, fournit le nombre 3,60, qui se confond sensiblement avec la densité de vapeur expérimentale du perchlorure.

L'équivalent du perchlorure est donc représenté par 8 volumes : ces 8 volumes offrent une condensation tout à fait exceptionnelle, car ils sont formés d'un volume de phosphore et de 10 volumes de chlore. M. Cahours a montré que cette anomalie cesserait d'avoir lieu, si l'on considérait le perchlorure de phosphore comme du protochlorure auquel se seraient soudés deux équivalents de chlore, c'est-à-dire si on le représentait par la formule $Ph Cl^3$, $Cl^2$,

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| car | $Ph Cl^3$ | correspond à | 4 | volumes |
| et | $Cl^2$ | » | à 4 | » |
| | | Total : | 8 | volumes. |

Les réactions du perchlorure de phosphore viennent à l'appui de cette manière d'envisager sa constitution. En effet, si on le soumet à l'action de l'air humide, il ne perd d'abord que deux équivalents de chlore, et il fournit l'*oxychlorure* de *phosphore* ou *chloroxyde de phosphore* $Ph Cl^3 O^2$ (Wurtz).

Ce dernier corps est liquide, incolore, très-limpide, bouillant à 110°, doué de l'odeur irritante du protochlorure de phosphore, destructible par l'eau en acide phosphorique et en acide chlorhydrique :

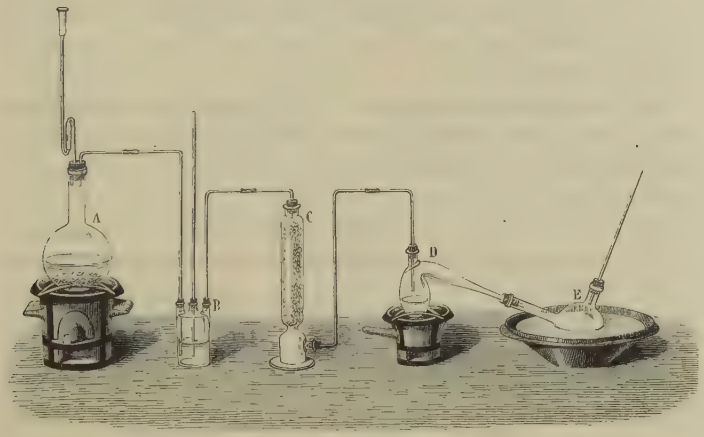
$$Ph Cl^3 O^2 + 3 HO = Ph O^5 + 3 H Cl.$$

Le perchlorure, soumis à l'action d'un courant d'acide sulfhydrique, fournit un composé liquide, plus lourd que l'eau, légèrement jaunâtre, bouillant à 128°, nommé le *chlorosul-*

*fure* de phosphore, dont la formule est $PhCl^3S^2$. Enfin, soumis à l'action du gaz ammoniac, il échange seulement 2 équivalents de chlore contre deux équivalents du radical $AzH^2$, pour fournir le *chloramidure* de phosphore, $PhCl^3(AzH^2)^2$.

Le perchlorure de phosphore se comporte donc comme s'il renfermait deux équivalents de chlore moins fortement retenus par le phosphore que les trois autres.

**Préparation.** — Pour obtenir le perchlorure de phosphore, on dirige un courant de chlore sec dans le protochlorure de phosphore, jusqu'à ce que celui-ci soit entièrement solidifié, puis on le distille dans un courant de chlore (*fig.* 196).




(Fig. 196.)

# ARSENIC.

As = 75 (par rapport à 1 d'hydrogène).
As = 937.5 (par rapport à 100 d'oxygène).

**Historique.** — L'arsenic était déjà connu de Geber au huitième siècle. Albert le Grand indiqua le moyen de le retirer de son sulfure; Brandt et Macquer, à la fin du siècle dernier, étudièrent ses propriétés principales et le classèrent parmi les métaux.

484. **Propriétés physiques.** — Il ressemble aux métaux par ses caractères physiques, mais ses analogies avec le phosphore, au point de vue chimique, ne permettent pas de le séparer de ce dernier.

Il est gris d'acier, très-brillant. Il se casse avec facilité et peut même se piler dans un mortier métallique. Sa densité est 5.75. Sa texture est cristalline; quand on le chauffe vers le rouge sombre, il se volatilise sans devenir liquide, et il se solidifie en beaux rhomboèdres si le refroidissement est lent; sa densité de vapeur est 10, 38.

On l'obtient à l'état liquide, en le chauffant dans un tube en verre peu fusible, scellé à la lampe et renfermé à frottement dans un tube en fer : le verre, soutenu par le métal, résiste à la chaleur sans se déformer. L'arsenic se réduit partiellement en vapeur; cette vapeur exerce une pression sur la portion d'arsenic non sublimée qui prend l'état liquide.

485. **Propriétés chimiques.** — L'arsenic se ternit à l'air, même à la température ordinaire; une dissolution de chlore lui rend son brillant. On le conserve intact en le tenant enfermé dans des flacons pleins d'eau bouillie.

Quand on jette sa poussière sur des charbons incandescents, elle se vaporise en donnant des fumées blanches d'acide arse-

nieux, $As O^3$. Cet acide n'est pas le seul corps qui se produise dans cette circonstance, car les fumées ont une odeur d'ail très-prononcée, et l'on a constaté que la vapeur d'arsenic et la vapeur d'acide arsenieux étaient inodores. On attribue, en général, cette odeur à des traces d'un oxyde inférieur de l'arsenic; d'autres pensent qu'elle provient d'un peu d'arséniure d'hydrogène formé par l'action de l'air humide sur l'arsenic volatilisé.

L'arsenic, chauffé au rouge dans l'air ou même dans l'oxygène, brûle avec une flamme livide. La combustion est peu active et s'arrête bientôt, parce que l'acide arsenieux produit, qui se dépose sur l'arsenic, le soustrait à l'action de l'oxygène.

Un oxydant plus énergique, l'acide azotique concentré et bouillant, le transforme en acide arsénique, $As O^5$.

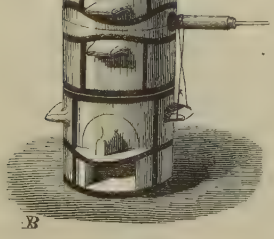
L'arsenic prend feu dans le chlore et produit des fumées blanches de chlorure d'arsenic.

486. **Équivalent.** — L'équivalent de l'arsenic est 75, parce que c'est le poids 75 d'arsenic qui s'unit : 1° à 5 équivalents d'oxygène pour former l'acide arsénique, analogue à l'acide phosphorique, 2° à 3 équivalents d'hydrogène pour produire l'hydrogène arsénié, analogue à l'hydrogène phosphoré $Ph H^3$.

Cet équivalent a été déterminé au moyen du chlorure d'arsenic $As Cl^3$ (490).

Cet équivalent représente 1 v de vapeur (491).

**Préparation.** — On retire l'arsenic des arséniures et des arséniosulfures naturels, et l'on emploie, d'ordinaire, le mispickel, $Fe As, Fe S^2$. Cet arséniosulfure est introduit et chauffé, avec des fragments de tôle ou de fonte, dans des tuyaux en terre dont l'ouverture pénètre dans d'autres tuyaux refroidis par l'air extérieur. Le soufre reste, dans les tubes chauffés, à l'état de sulfure de fer et l'arsenic distillé.



(Fig. 197.)

On le purifie dans les laboratoires par une sublimation dans une cornue en grès (34,2°) (*fig.* 197).

## COMBINAISONS OXYGÉNÉES DE L'ARSENIC.

487. On connaît deux composés oxygénés de l'arsenic. Ces corps sont acides et correspondent à l'acide phosphoreux et à l'acide phosphorique.

Ce sont :

l'acide arsenieux, $AsO^3$,
et l'acide arsénique, $AsO^5$.

Le premier est plus stable que le second ; l'inverse a lieu pour les acides du phosphore. Les deux acides de l'arsenic sont ramenés à l'état d'arsenic, quand on les calcine avec du charbon, ou dans un courant de gaz hydrogène ; sous l'influence de l'hydrogène naissant, ils fournissent de l'hydrogène arsénié.

### ACIDE ARSENIEUX.

Synonymes : arsenic, mort aux rats.

$AsO^3 = 99.$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| As = | 75.76 | — 75 | — 937.50 | — 1 |
| $O^3$ = | 24.24 | — 24 | — 300.00 | — 3 |
| $AsO^3$ = | 100.00 | 99 | 1237.50 | 1 |

487 bis. **Propriétés. Acide vitreux. Acide porcelanique.** — L'acide arsénieux est un corps solide, blanc, qui se volatilise vers le rouge sans se fondre. La densité de sa vapeur est 13.850.

Lorsque sa vapeur se condense avec lenteur sur un corps froid, elle forme des octaèdres réguliers ; MM. Wöhler et Pasteur l'ont obtenu en prismes rhomboïdaux dans diverses circonstances : c'est donc un corps dimorphe.

Quand, au contraire, la vapeur d'acide arsenieux se condense dans un vase fortement chauffé, elle ne fournit pas de cristaux, mais une masse qui a toutes les apparences du verre, ce qui lui a fait donner le nom d'acide *vitreux*. Cette modification n'a de stabilité qu'à une température élevée, car si on l'aban-

donne à elle-même, elle se change peu à peu, sans altération de poids, en une variété isomérique qui présente l'opacité et l'aspect général de la porcelaine, à un degré si marqué, qu'on la désigne sous le nom d'*acide porcelanique*. Cette transformation a lieu de la surface au centre, et elle est si lente qu'il est rare de casser un morceau d'acide porcelanique sans trouver une partie vitreuse dans son intérieur.

L'opacité de l'acide porcelanique tient à ce qu'il est formé de cristaux microscopiques, enchevêtrés les uns dans les autres.

L'acide vitreux se dissout plus rapidement dans l'eau que sa variété isomérique, et il est trois fois plus soluble que lui dans ce liquide.

L'acide vitreux subit la même transformation, en présence de l'eau, car une dissolution d'acide vitreux, faite à froid, laisse déposer à la longue des cristaux d'acide opaque, et, au bout d'un certain temps, la solution renferme seulement la quantité d'acide qui correspond à la solubilité de l'acide porcelanique.

Inversement, si l'on fait bouillir de l'acide opaque pendant un temps suffisant, il s'en dissout une quantité plus considérable que ne le permet sa solubilité : ce qui prouve qu'il se change en acide vitreux sous l'influence de la chaleur (M. Bussy).

Il résulte de ces faits : que l'arrangement des molécules, qui fournit l'acide vitreux, n'est stable qu'à une température élevée, et que l'arrangement des molécules, dans l'acide opaque, n'est stable qu'aux températures basses.

Ces deux variétés diffèrent l'une de l'autre, comme les variétés de soufre, par la quantité de chaleur latente qu'elles renferment : il se dégage de la chaleur au moment de la transformation de l'acide vitreux en acide opaque. Le plus souvent, cette chaleur est inappréciable, parce que le passage a lieu très-lentement, mais il n'en est pas de même dans la circonstance suivante.

L'acide arsenieux est plus soluble dans l'acide chlorhydrique que dans l'eau. Si l'on abandonne au refroidissement une solution bouillante d'acide vitreux dans l'acide chlorhy-

drique, il se dépose des cristaux octaédriques, c'est-à-dire de l'acide opaque, et la formation de chacun d'eux donne lieu à une production de chaleur tellement vive, qu'il en résulte un dégagement de lumière.

La densité de l'acide vitreux est 3.738 ; celle de l'acide opaque est 3.699 (M. Guibourt).

488. **Propriétés chimiques.** — L'acide arsenieux est ramené à l'état d'arsenic, par le charbon et par l'hydrogène, sous l'influence de la chaleur ; mais comme il se soustrait, en se volatilisant, à l'action de l'agent réducteur, il convient de le mêler préalablement à un peu de carbonate de soude dans le fond d'un tube en verre ; l'arsenic se sublime sous forme d'un anneau métallique *a* (*fig.* 198).

(Fig. 198.)

L'hydrogène naissant le change en hydrogène arsénié ; il suffit, pour obtenir ce résultat, d'introduire de l'acide arsenieux dans un appareil producteur d'hydrogène.

Ce corps est changé en acide arsénique par l'ébullition avec l'acide nitrique ou l'eau régale. C'est un acide faible, qui colore en rouge vineux la teinture de tournesol. Il est bibasique.

C'est un poison violent (503).

489. **Composition de l'acide arsenieux.** — Thénard a déterminé, le premier, la composition de l'acide arsenieux en brûlant un poids connu d'arsenic dans un excès d'oxygène ; le procédé n'a pas l'exactitude du suivant, qui, entre les mains de M. Pelouze et de M. Dumas, a conduit au nombre 75 pour représenter l'équivalent de l'arsenic.

Ce procédé consiste à décomposer le chlorure d'arsenic par l'eau :

$$AsCl^3 + 3HO = AsO^3 + 3HCl.$$

On opère exactement comme pour le chlorure de phosphore (479), c'est-à-dire on dose le chlore, à l'état de chlorure d'argent, dans un poids déterminé de chlorure d'arsenic, et l'on obtient l'arsenic par différence.

490. **Équivalent de l'acide arsenieux. — Équivalent de l'arsenic.** L'acide arsenieux présente des analogie incontestables avec l'acide phosphoreux. Ces deux acides sont bibasiques, et l'un et l'autre, soumis à l'influence des réactifs oxydants, donnent naissance à des acides énergiques, polybasiques : l'acide arsénique et l'acide phosphorique.

L'isomorphisme le plus parfait existant entre les phosphates et les arséniates, il convient de représenter par des formules correspondantes ces acides, ainsi que les acides phosphoreux et arsenieux qui leur donnent naissance, puisque ceux-ci fixent, dans cette transformation, une même proportion d'oxygène qui est les $\frac{2}{5}$ de celle qu'ils renferment. Comme le chlorure d'arsenic échange simplement son chlore contre de l'oxygène, pour donner l'acide arsenieux, $As O^3$, il faut admettre que sa formule est $As Cl^3$ et qu'il contient $3 \times 35,5$ de chlore.

L'analyse précédente montrant que c'est le poids 75 d'arsenic qui est uni à $3 \times 35.5$ de chlore dans ce composé, on en conclut que 75 est l'équivalent de ce corps, et que $75 + 3 \times 8 = 99$ est l'équivalent de l'acide arsenieux ou l'un de ses multiples.

L'acide arsenieux est bibasique. Si l'on combine l'acide arsenieux aux bases, on constate que c'est ce poids, 99, d'acide arsenieux qui sature deux équivalents de base.

491. **Équivalent de l'arsenic en volume.** — L'équivalent en volume de l'arsenic est un volume,

| | |
|---|---|
| Car si l'on retranche de la densité de l'acide arsenieux . . | 13,850 |
| le triple de la densité de l'oxygène . . . . . | 3,318 |
| on obtient un nombre qui se rapproche de la densité de vapeur de l'arsenic . . . . . | 10,532 |

L'écart entre ce nombre et celui qui est donné par l'expérience provient de ce que la vapeur d'acide arsenieux ne suit pas parfaitement la loi de Mariotte, parce qu'elle est très-rapprochée de son poids de liquéfaction.

492. **Préparation.** — L'acide arsenieux s'obtient, comme produit accessoire, dans la fabrication de divers métaux, et notamment dans celles du nickel et du cobalt.

On grille les minerais de ces métaux, qui sont des arséniosulfures, en les chauffant sur la sole d'un fourneau à réverbère où pénètre un vif courant d'air. Le soufre se change en acide sulfureux; l'arsenic en acide arsenieux. Le premier s'échappe dans l'air, le second se condense dans de longs conduits ou dans des chambres, qu'on oblige les fabricants à interposer entre le four et la cheminée d'appel, pour que l'acide arsenieux ne soit pas entraîné avec l'acide sulfureux, et n'aille pas retomber dans le voisinage.

On le purifie en le soumettant à une nouvelle distillation dans des vases en fonte, mis en communication avec des caisses en bois par des tubes en tôles.

492. **Caractères de l'acide arsenieux.** — L'acide arsenieux se reconnaît aux propriétés suivantes (487) :

(Fig. 199.)

1° Il se volatilise quand on le chauffe dans un tube, et il se condense dans les parties froides (*fig.* 199);

2° Sa solution se colore en jaune par l'acide sulfhydrique : la liqueur fournit un précipité jaune d'orpiment, par l addition de quelques gouttes d'acide chlorhydrique;

3° Cet acide, préalablement saturé par une base, précipite les sels d'argent en blanc-jaunâtre, et les sels de cuivre en vert : le dernier précipité constitue le vert de Scheele.

**Usages.** — L'acide arsenieux est employé surtout pour la fabrication du vert de Scheele et pour celle du vert de Schweinfurt, composé d'arsénite et d'acétate de cuivre. Le savon de Bécœur, qui sert à conserver les animaux, lui doit cette propriété.

On s'en sert malheureusement encore pour le chaulage des grains, opération qui a pour but de les préserver de la piqûre des insectes.

Enfin, on en tire parti, comme agent thérapeutique, à doses extrêmement faibles, pour combattre les effets de l'apoplexie et de l'asthme. Il diminue l'oppression chez les asthmatiques. On utilise cette propriété dans certaines contrées montagneuses de l'Autriche; les habitants en prennent lorsqu'ils ont à accom-

plir de longues ascensions, et ils en donnent à leurs chevaux. Cette pratique s'exerce, en France, dans la médecine vétérinaire; il paraît que les animaux en éprouvent d'heureux effets, dans le moment au moins, et que souvent même l'aspect luisant de leur robe, l'écume blanche qu'ils ont à la bouche n'ont pas d'autre cause. L'animal retombe dès que l'administration du médicament cesse.

## ACIDE ARSÉNIQUE.

$$As O^5 = 115$$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| As | = 65.22 | — 75 | — | 937.50 |
| $O^5$ | = 34.78 | — 40 | — | 500.00 |
| $As O^5$ | = 100 00 | 115 | | 1437 50 |

493. — Cet acide existe, comme l'acide phosphorique, à l'état anhydre et à l'état hydraté. Il fournit, comme lui, plusieurs hydrates de basicité différente.

L'acide arsénique anhydre est un corps solide, blanc, fondant au rouge. Il se décompose, à une température plus élevée, en acide arsenieux et en oxygène tandis que l'acide phosphorique anhydre reste intact sous l'influence de la chaleur.

Il se dissout en grande quantité dans l'eau, mais l'action est lente. Cette dissolution, abandonnée pendant quelque temps, laisse déposer des cristaux déliquescents dont la formule est :

$$As O^5\ 4\ HO;$$

mais on doit l'écrire,

$$As O^5\ 3\ HO + Aq,$$

parce que cet hydrate perd un de ses équivalents d'eau plus facilement que les trois autres, et donne l'hydrate $As O^5\ 3\ HO$, qui se présente en aiguilles très-fines et déliquescentes.

Si l'on chauffe avec précaution ce dernier hydrate, on peut en retirer soit des prismes très-solubles dans l'eau, qui consti-

tuent l'acide $As O^5\ 2\ H O$, soit de petits cristaux nacrés, peu solubles à froid, qui constituent l'acide $As O^5\ H O$.

Tous ces hydrates fournissent, quand on les chauffe, de l'acide anhydre, réductible à son tour en acide arsenieux et en oxygène, si la température est suffisamment élevée.

Le charbon, l'hydrogène les ramènent à l'état métallique. L'acide sulfureux les transforme en acide arsenieux. Ce sont des acides très-énergiques, des poisons plus violents que l'acide arsenieux. Ils produisent des ulcères au contact de la peau.

494. **Caractères.** — On reconnaît l'acide arsénique et surtout on le distingue de l'acide arsenieux à l'aide des réactions suivantes (487) :

Il ne précipite pas, et même il ne se colore pas sous l'influence de l'acide sulfhydrique. La coloration paraîtra si on le fait bouillir avec de l'acide sulfureux (492).

Saturé par une base, il précipite les sels de cuivre en blanc-bleuâtre et les sels d'argent en rouge brique.

495. **Composition.** — On détermine sa composition en changeant un poids connu d'acide arsenieux en acide arsénique par l'ébullition avec l'acide azotique. On évapore à sec, on ajoute au résidu un excès d'oxyde de plomb, on calcine, et on pèse le mélange d'arséniate de plomb et d'oxyde de plomb. On déduit de ce poids la quantité d'acide arsénique formé.

496. **Équivalent.** — On trouve que l'équivalent d'acide arsenieux, 99, fixe $2 \times 8$ d'oxygène, et par suite que la formule la plus simple de l'acide arsénique est $As O^5$.

La capacité de saturation, d'une part, l'isomorphisme des arséniates et des phosphates, d'autre part, conduisent à l'admission de cette formule et du poids 115 pour représenter l'équivalent de l'acide arsénique.

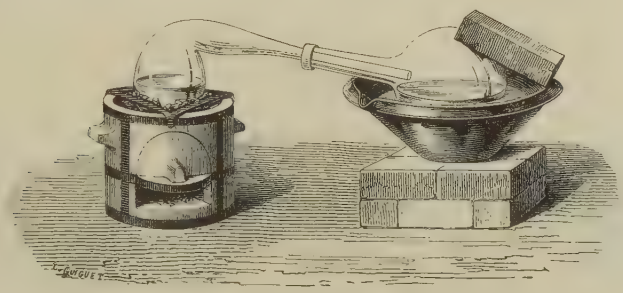
**Usages.** — On emploie une certaine quantité d'acide arsénique comme rongeant dans l'impression sur étoffes. On en consomme aujourd'hui de grandes quantités pour la fabrication du rouge d'aniline.

**Préparation.** — On fait bouillir l'arsenic ou l'acide arse-

nieux avec une eau régale contenant très-peu d'acide chlorhydrique. Les doses suivantes réussissent très-bien :

8 parties d'acide arsenieux,
24 parties d'acide azotique,
2 parties d'acide chlorhydrique.

L'opération se fait dans une cornue munie d'un récipient (*fig.* 200).



(Fig. 200.)

On cohobe, au besoin, on évapore à sec le liquide restant dans la cornue, et on le chauffe au rouge sombre, si l'on veut obtenir l'acide anhydre.

## CHLORURE D'ARSENIC.

$$As\,Cl^3 = 181.5$$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| As = | 41.35 — | 75 — | 937.5 — | 1 v |
| $Cl^3$ = | 58.65 — | 106.5 — | 1329.6 — | 6 v |
| $As\,Cl^3$ = | 100.00 | 181.5 | 2267.1 | 4 v |

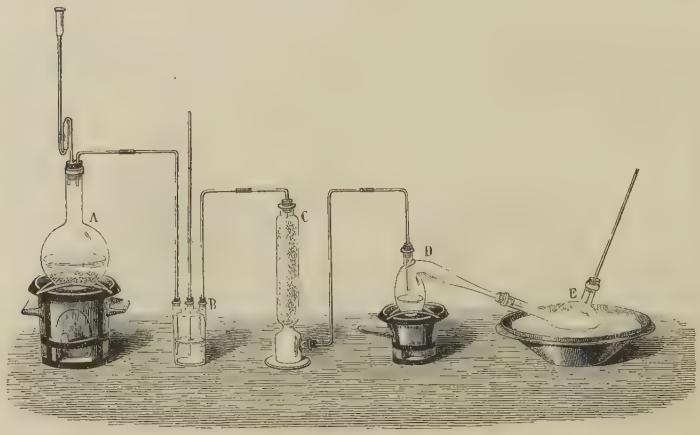
497. **Propriétés.** — Le chlorure d'arsenic est un liquide incolore, bouillant à 132°. La densité de sa vapeur est 6.3.

Il se décompose au contact de l'eau :

$$As\,Cl^3 + 3\,HO = As\,O^3 + 3\,HCl$$

**Préparation.** — On le prépare en dirigeant un courant de

chlore sec sur de l'arsenic en poudre, placé dans une cornue. La réaction a lieu à froid; la chaleur qui en résulte suffit, dans le commencement au moins, pour amener la distillation du chlorure dans le récipient (*fig.* 201).




(Fig. 201.)

498. **Composition.** — Nous avons fait connaître (490) sa composition et le procédé par lequel on la détermine.

La formule $AsCl^3$ correspond à 4 volumes; car un volume de chlorure d'arsenic contient :

| | |
|---|---|
| $\frac{1}{4}$ vol. vapeur d'arsenic. . . . . | 2,60 |
| $1\frac{1}{2}$ volume de chlore. . . . . | 3,66 |
| total. . . . . | 6,26 |
| La densité théorique est. . . . . | 6,30 |

## ARSÉNIURES D'HYDROGÈNE.

Il existe deux combinaisons de l'arsenic et de l'hydrogène. L'une est solide, mal définie; on l'obtient dans diverses circonstances, quand on décompose l'arséniure de potassium par l'eau, quand on se sert de l'arsenic, comme électrode né-

gative, dans la décomposition de l'eau, etc. La composition de cet arséniure n'est pas connue.

La seconde est gazeuse et correspond au phosphure d'hydrogène gazeux, $PhH^3$.

## HYDROGÈNE ARSÉNIÉ OU ARSÉNIQUÉ.

$AsH^3 = 78$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| As = | 96.15 | 75 | 937.50 | 1 |
| $H^3$ = | 3.85 | 3 | 37.50 | 6 |
| $AsH^3$ = | 100.00 | 78 | 975.00 | 4 |

**Historique.** — C'est M. Dumas qui a fait l'étude de cette substance, dont le maniement est très-dangereux.

**Propriétés.** — L'hydrogène arsénié est gazeux, incolore, doué d'une odeur désagréable qui rappelle celle de l'ail. Sa densité est 2.69. L'eau en dissout le cinquième de son volume environ. Il se liquéfie vers — 30.

C'est un poison violent : Gehlen, qui en respira quelques bulles, mourut au milieu d'atroces douleurs.

499. **Action de la chaleur.** — Il se décompose par la chaleur en arsenic et en hydrogène. Si on le fait passer dans un tube de verre peu fusible, chauffé au rouge dans sa partie antérieure, on voit se condenser dans les parties froides un anneau miroitant d'arsenic.

Cette décomposition est utilisée, dans les appareils de Marsh et de l'Académie, pour la recherche de l'arsenic (505).

500. **Action de l'oxygène.** — Quand on enflamme l'hydrogène arsénié, le phénomène précédent se complique. Une fois l'arsenic et l'hydrogène isolés, ils s'oxydent au contact de l'air. Deux cas se présentent :

Si l'on enflamme de l'hydrogène arsénié, contenu dans une éprouvette, le gaz se trouve en excès, et l'on obtient de l'eau et de l'arsenic qui se dépose sur les parois de l'éprouvette. L'hydrogène, plus combustible que l'arsenic, absorbe l'oxygène pour sa propre combustion.

Si l'on mêle, au contraire, dans un flacon, de l'hydrogène arsénié avec un excès d'oxygène, et qu'on approche un corps enflammé de l'ouverture du vase, il se produit une violente détonation : on obtient de l'eau et de l'acide arsenieux, qui paraît dans le flacon, sous forme d'une fumée, puis d'une poudre blanche.

L'hydrogène arsénié humide, abandonné dans un flacon, se détruit en fournissant un dépôt brun arsénical.

L'hydrogène arsénié brûle avec une flamme livide.

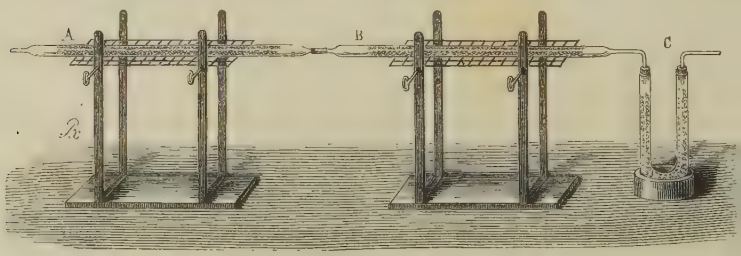
Le chlore le décompose avec lumière et explosion. On fait arriver le chlore, bulle à bulle ; la réaction est tellement brusque, que l'éprouvette pourrait être projetée, si l'on agissait avec plusieurs bulles de chlore à la fois.

Le soufre, le phosphore, le potassium, l'étain, etc., s'emparent de l'arsenic et mettent l'hydrogène en liberté.

Ce gaz est neutre au tournesol, il n'est pas attaqué par la potasse.

Il est absorbé par les sels d'argent, de cuivre : on tire parti de cette propriété pour connaître son degré de pureté, car il renferme toujours de l'hydrogène.

501. **Composition.** — Toutes les propriétés de ce gaz sont celles du phosphure d'hydrogène gazeux (*fig.* 202). On l'a-




(Fig. 202.)

nalyse par le même procédé que ce dernier, et l'on trouve que sa composition est analogue à la sienne ; 1 vol. d'arsenic en vapeur et 6 vol. d'hydrogène s'unissent pour former 4 vol. de ce gaz (471).

502. **Équivalent.** — On adopte la formule $AsH^3$, plutôt

qu'un de ses multiples, par suite de ses analogies avec le phosphure d'hydrogène gazeux.

**Vérification.** — La formule $AsH^3$

vérifie l'équivalent en poids de l'arsenic 75
et l'équivalent en volume « 1.

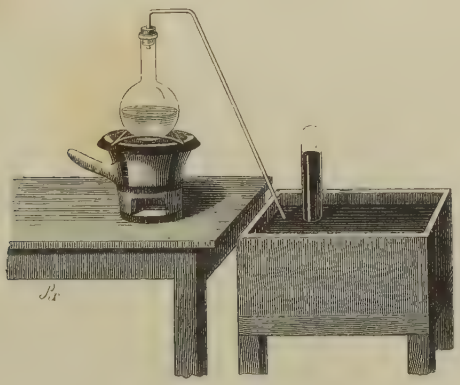
La comparaison des densités vérifie également l'analyse de ce gaz, car si l'on ajoute

au poids d'$\frac{1}{4}$ de volume de vapeur d'arsenic. . . 2,591
le poids d' 1 volume $\frac{1}{2}$ d'hydrogène. . . . . 0,103
on obtient le nombre. . . . 2,694

qui se confond avec la densité de l'hydrogène arsénié.

**Préparation.** — Ce gaz se produit toutes les fois que les composés oxygénés de l'arsenic rencontrent l'hydrogène naissant. Il s'en forme quand on prépare l'hydrogène avec du zinc arsénical (143).

Pour le préparer, on fond trois parties de zinc avec une partie d'arsenic; l'alliage obtenu est traité par l'acide sulfurique



(Fig. 203.)

étendu de deux fois son volume d'eau. La réaction a lieu à froid; on l'active par une faible chaleur (*fig.* 203) :

$$AsZn^3 + 3(SO^3HO) = AsH^3 + 3(ZnO.SO^3)$$

Il se dégage en même temps de l'hydrogène, car tout le zinc n'est pas combiné à l'arsenic :

$$Zn + SO^3HO = H + ZnO,SO^3.$$

## EMPOISONNEMENTS PAR L'ACIDE ARSENIEUX.

503. **C'est un poison très-commun.** — L'acide arsenieux sert à commettre la majeure partie des empoisonnements, parce qu'on se le procure avec facilité dans le commerce, en raison de ses usages, et parce qu'il se présente sous forme d'une poudre inodore, insipide, blanche et semblable à de la farine.

On éviterait les empoisonnements par imprudence et beaucoup d'autres, si l'autorité forçait les fabricants à colorer cette matière par une substance inerte, ou à la dénaturer par tout autre moyen analogue.

L'empoisonnement est mortel si on laisse à l'acide arsenieux le temps d'entrer dans la circulation, et alors il amène une mort rapide au milieu d'atroces douleurs. Dans le cas contraire, on peut le combattre avec de grandes chances de succès.

**Soins à donner.** — On doit d'abord provoquer des vomissements pour expulser le poison qui se trouve dans l'estomac; ces vomissements se déclarent, du reste, spontanément, si la dose de poison est un peu forte. On fait intervenir ensuite les contrepoisons : le peroxyde de fer hydraté, récemment préparé, ou mieux la magnésie faiblement calcinée; ces corps forment des arsénites insolubles qui empêchent l'absorption du poison.

504. **Recherche de l'arsenic.** — La recherche de quantités, même très-faibles, d'arsenic à l'état de composé oxygéné, est extrêmement facile, quand cette combinaison est préalablement isolée; mais elle est très-difficile s'il se trouve des matières organiques en présence. Le rôle de l'expert est alors double : il doit d'abord séparer l'arsenic des matières organiques, puis reconnaître l'arsenic dans le résidu.

Ses essais devront porter sur les aliments, qu'on suppose avoir produit l'empoisonnement, sur les matières vomies et sur les autres déjections. Si l'expert n'a pas ces matières à sa

disposition, il opérera sur les liquides qu'on retirera de l'estomac par l'autopsie, sur l'urine, ou même sur le cadavre lui-même. Comme le poison se localise surtout dans le foie, les intestins, l'estomac, il agira de préférence sur ces viscères.

1° *Matière blanche trouvée dans les vases.* L'acide arsenieux étant lourd et peu soluble dans l'eau, on cherchera s'il ne se trouve pas une poudre blanche dans le fond des vases contenant les liquides précédents. Dans l'affirmative, on soumettra cette matière aux essais suivants :

1° On en chauffera une portion sur un charbon incandescent : l'acide arsenieux se volatilisera en produisant une fumée blanche, accompagnée d'une odeur d'ail caractéristique.

2° On en chauffera au rouge, dans le fond d'un tube bouché, une autre partie, préalablement broyée avec un peu de charbon et avec des traces de carbonate de soude : l'arsenic sera réduit et sublimé, dans les parties froides du tube, sous forme d'un anneau miroitant. Cet anneau se déplacera dans le tube sous l'influence de la chaleur (*fig.* 204).

(Fig. 204.)

(Fig. 205.)

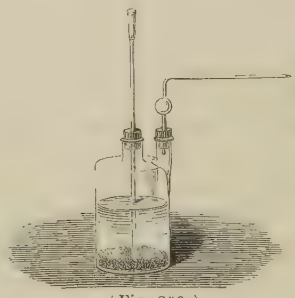
3° On coupera ce tube au-dessus du mélange charbonneux, et on chauffera l'anneau ; celui-ci brûlera et se sublimera, dans les parties froides, sous forme d'un enduit blanc, cristallin, d'acide arsenieux (*fig.* 205).

4° On dissoudra ce sublimé dans l'eau, et l'on essayera sur lui les caractères de l'acide arsenieux.

5° On essayera cette matière dans l'appareil de Marsh.

505. **Appareil de Marsh.** — Cet appareil, qui porte le nom

de son inventeur, se compose d'un flacon d'un demi-litre environ, auquel est adapté un tube recourbé (*fig.* 206). On place



(Fig. 206.)

dans le flacon de l'eau et du zinc non arsénical, puis on y fait tomber peu à peu de l'acide sulfurique pur. Au bout de 5 à 10 minutes, l'air s'est dégagé; on enflamme le jet d'hydrogène, et l'on écrase la flamme avec un corps froid et blanc comme une soucoupe en porcelaine. Ce vase doit rester parfaitement blanc.

On introduit alors dans l'appareil les grains blancs dissous ou délayés dans un peu d'eau.

S'il y a de l'arsenic, la flamme s'allonge aussitôt et devient livide; le dégagement s'accélère et la soucoupe, introduite dans le milieu de la flamme, se recouvre d'un dépôt brun d'arsenic (499).

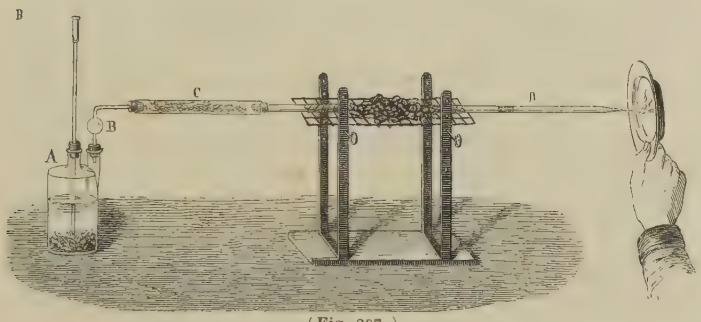
Ce procédé est d'une grande sensibilité, mais il est clair que l'arsenic, qui se trouve dans les parties extérieures de la flamme, est brûlé à l'état d'acide arsenieux, et que la soucoupe n'arrête que la fraction de l'arsenic qui est mise en liberté dans le milieu de la flamme.

Une commission de l'Académie des sciences a apporté quelques modifications à l'appareil de Marsh; à leur aide, on évite ces pertes et la cause d'erreur suivante :

L'hydrogène entraîne avec lui de petits globules de la liqueur de laquelle il s'échappe. Cette liqueur contient du sulfate de zinc; ce sulfate de zinc, réduit dans la flamme, se change en oxysulfure de zinc, qui se dépose sur la soucoupe à

l'état d'un enduit brun. Dans le cas où cette liqueur renfermerait quelque matière organique, il en résulterait du charbon qui noircirait également la soucoupe. Ces dépôts pourraient, entre des mains peu exercées, faire croire à la présence de l'arsenic.

506. **Appareil de l'Académie** [1]. — Il se compose (*fig.* 207) :




(Fig. 207.)

D'un flacon A, producteur d'hydrogène.

D'un tube B, recourbé, portant une boule.

D'un tube plus large C, contenant de l'amiante, destinée à retenir les globules.

D'un tube de petit diamètre D, qu'on chauffe au rouge sur une longueur d'un décimètre environ.

L'hydrogène arsénié est décomposé, et l'arsenic se condense dans les parties froides en un anneau miroitant. On enflamme le jet d'hydrogène ; s'il contient de l'hydrogène arsénié, on peut, en écrasant la flamme, y recueillir encore de l'arsenic sur une soucoupe.

On agit sur ces taches, ou sur l'anneau, comme nous l'avons indiqué plus haut.

Il n'y a qu'un seul corps, l'antimoine, qui puisse, dans ces conditions, donner, comme l'arsenic, un anneau métallique, ou une flamme déposant un corps solide. On reconnaîtra l'antimoine sans difficulté : la tache et l'anneau ne sont pas volatils, ils sont

[1] Comptes-rendus de l'Académie des sciences, t. 12, p. 1076.

noirs au lieu d'être bruns, ils ne se dissolvent pas dans une solution d'hypochlorite alcalin.

Pour plus de certitude, on dissoudra l'anneau ou la tache dans une petite capsule de porcelaine contenant quelques gouttes d'acide azotique. On évaporera très-lentement à sec, et l'on ajoutera un petit cristal de nitrate d'argent, puis une goutte d'eau, dans le fond de la capsule. On n'apercevra rien dans le cas de l'antimoine, tandis qu'il se formera un précipité rouge-brique si la matière est de l'arsenic.

L'expert doit, d'ailleurs, essayer ses réactifs avec le plus grand soin, faire fonctionner, à côté de son appareil, un appareil semblable chargé avec les mêmes réactifs, mais ne renfermant pas la matière supposée contenir le poison, et s'assurer qu'il ne donne naissance à aucune tache, ni à aucun anneau.

507. 2° *Aliments, matières de déjection.* — On exprime les matières au fond desquelles on a trouvé les grains blancs dont on vient de déterminer la nature; on met de côté la partie solide et l'on évapore le liquide.

Ceci fait, on opère isolément sur chacun de ces produits pour en chasser les matières organiques. A cet effet, on les mêle, avec le cinquième de leur poids d'acide sulfurique, dans une cornue en verre munie d'un récipient dont les parois sont humectées d'eau, et l'on calcine à une température aussi basse que possible. On obtient un charbon qu'on fait bouillir avec de l'eau renfermant quelques gouttes d'acide azotique, pour oxyder l'arsenic réduit par le charbon, puis on essaye ce liquide, ainsi que celui qui a distillé, dans l'appareil de Marsh. Le plus souvent, on opère la calcination dans une capsule en porcelaine, mais, dans ce cas, il faut chauffer très-lentement et très-peu pour ne pas perdre de l'arsenic par volatilisation (Flandin et Danger).

3° *Viscères.* Les viscères, coupés en très-petits morceaux, sont carbonisés de la même façon, et les liquides obtenus sont essayés par les mêmes moyens. On en prend environ 150 à 250 grammes.

Au lieu de calciner les matières organiques, on peut les brûler.

Le meilleur moyen est dû à MM. Malaguti et Sarzeau. On chauffe les matières, avec de l'eau régale, dans une cornue munie d'un récipient contenant un peu d'eau. L'arsenic distille, en partie, à l'état de chlorure : on recherche l'arsenic dans les deux liquides.

Cette dernière manière d'opérer est excellente ; elle réussit dans les conditions les plus défavorables, lorsque, par exemple, on opère la recherche de l'arsenic dans des cadavres enterrés depuis longtemps.

# BORE. SILICIUM. CARBONE.

L'analogie que présentent ces trois corps a été annoncée, on peut dire pressentie, par M. Dumas dès 1840, car il réunissait l'étude de ces substances et en constituait une quatrième famille. Ces prévisions ont été confirmées par les travaux de MM. H. Sainte-Claire Deville et Wöhler, travaux desquels il résulte que ces trois corps existent à l'état amorphe, à l'état graphitoïde et à l'état cristallisé ou adamantin.

## BORE.

Bo = 10.89.
Bo = 136.12

### BORE AMORPHE.

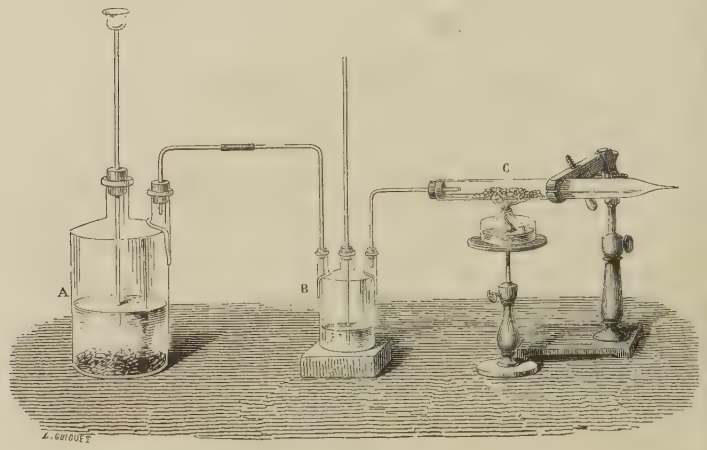
**Historique.** — Il a été découvert, à la même époque, par Gay-Lussac et Thénard en France, et par Davy en Angleterre.

508. **Propriétés.** — Le bore est une poudre verdâtre qui a résisté à la fusion, aux températures dont nous disposons. Il s'enflamme facilement dans l'oxygène en donnant de l'acide borique; il décompose l'eau vers le rouge en fournissant ce même acide et de l'hydrogène.

Chauffé au rouge sombre dans un courant d'azote (177), il absorbe ce gaz avec un dégagement de chaleur et de lumière, et il produit une substance cristalline, l'azoture de bore.

Si l'on remplace l'oxygène ou l'azote par l'air ou par un composé oxygéné de l'azote, la combustion a lieu avec éclat, parce que les deux éléments, azote et oxygène, s'unissent au bore. Il

en résulte de l'acide borique et de l'azoture de bore; avec le bioxyde d'azote on obtient une lumière éblouissante (*fig.* 208).




(Fig. 208.)

A, flacon producteur de bioxyde d'azote.

B, flacon contenant de l'acide sulfurique pour dessécher le gaz.

C, tube en verre, très-peu fusible contenant le bore amorphe.

C'est le seul corps qui jouisse de la propriété de se combiner aux deux éléments de l'air.

Le bore brûle dans l'ammoniaque en fournissant de l'hydrogène et de l'azoture de bore.

Il s'unit directement au soufre pour former le sulfure de bore, $BoS^3$; ce dernier corps se produit aussi quand on chauffe le bore dans un courant d'acide sulfhydrique.

Il est attaqué facilement par le chlore, le brome et l'iode, par l'acide chlorhydrique, l'acide bromhydrique et l'acide iodhydrique. Il en résulte du chlorure, du bromure et de l'iodure de bore; avec les hydracides, il se produit en outre un dégagement d'hydrogène.

Le bore est, comme le carbone, un agent de réduction énergique : il attaque le sulfure de plomb, les chlorures de

plomb, de mercure, etc., et il les ramène à l'état métallique en s'emparant du soufre et du chlore.

**Préparation du bore amorphe.** — On chauffe au rouge un creuset de fer et l'on y projette un mélange de 100 grammes d'acide borique fondu, pulvérisé, et de 60 grammes de sodium coupé en petits fragments. On ajoute sur le mélange 50 grammes de chlorure de sodium fondu, et l'on bouche le creuset. On entend bientôt une décrépitation qui annonce que la réaction s'opère; quand elle est terminée, on chauffe plus fortement pour fondre la masse. Une fois fondue, on l'agite avec un ringard en fer et on la coule dans une terrine contenant de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique; le chlorure de sodium et le borate de soude formés se dissolvent, et il reste une poudre de bore qu'on filtre, qu'on lave et qu'on dessèche à une douce chaleur. Il faut même terminer la dessiccation à la température ordinaire, parce que le bore, qui est très-combustible, pourrait prendre feu.

## BORE GRAPHITOIDE.

509. **Propriétés.** — Ce corps a été découvert par MM. Deville et Wöhler. Il cristallise en lames hexaédriques, semblables à celles du graphite de carbone, par leur éclat et leur faible dureté; elles s'en distinguent par une teinte rougeâtre.

Cette variété est beaucoup moins attaquable que le bore amorphe. L'oxygène ne réagit sur elle qu'à une température très-haute, et l'oxydation se propage difficilement. Le bore graphitoïde brûle dans le chlore au rouge. Aucun acide ne l'attaque. Les alcalis fondus le changent en borate.

**Préparation.** — On fond du fluoborate de potasse avec de l'aluminium en ajoutant au mélange une petite quantité de chlorures de potassium et de sodium, dans le but de faciliter la fusion. Le bore est réduit par l'aluminium, qui se change en fluorure d'aluminium, et l'excès d'aluminium dissout le bore.

Quand le creuset est froid, on le casse, et l'on y trouve un culot métallique renfermant le bore et l'aluminium. On le traite

par l'acide chlorhydrique, qui dissout l'aluminium et qui laisse intactes les paillettes hexaédriques de bore.

## BORE CRISTALLISÉ, ADAMANTIN.

**Historique.** — Cette variété a été découverte par MM. H. Sainte-Claire Deville et Wöhler.

510. **Propriétés physiques.** — Ce corps est transparent, rarement incolore ; sa couleur varie du jaune-clair au rouge-grenat. Sa densité est 2.69. Son pouvoir réfringent ne peut être comparé qu'à celui du diamant. Sa dureté se rapproche de la sienne, car il raye le rubis et il peut servir à polir le diamant.

Il est cristallisé dans le deuxième système cristallin, tandis que le diamant ordinaire cristallise dans le premier système. Il contient toujours 2 à 5% de carbone, et l'on remarque que sa transparence croît avec la quantité de carbone. Si l'on rapproche ce fait de cet autre, qu'il suffit d'introduire des traces de charbon amorphe dans une masse vitreuse pour lui enlever sa transparence, on sera conduit à cette double conclusion : que le carbone se trouve probablement dans le bore cristallisé à l'état de diamant, et que le diamant est un corps dimorphe, susceptible d'affecter des formes appartenant au 1$^{er}$ et au 2$^{e}$ systèmes cristallins.

**Propriétés chimiques.** — Le bore cristallisé ne brûle dans l'oxygène qu'avec une extrême difficulté, et l'action s'arrête presque aussitôt, parce qu'il se forme à la surface un vernis d'acide borique qui préserve le reste de l'oxydation.

Il se gonfle, comme le diamant ordinaire, avant de se brûler, probablement en se changeant en bore amorphe.

Il brûle au rouge dans le gaz chlore. Les acides simples, l'eau régale, sont sans action sur lui.

Il n'est attaqué que par la potasse, la soude, le bisulfate de potasse ou de soude, et encore faut-il le chauffer au rouge.

**Préparation.** — On introduit dans un creuset de charbon 100 grammes d'acide borique fondu et 80 grammes d'aluminium. On place ce creuset avec du charbon pilé dans un autre

creuset de plombagine, et l'on chauffe pendant cinq heures à la température la plus haute possible.

L'acide borique est réduit; le bore se dissout d'abord dans l'aluminium, mais il se trouve bientôt en excès et il se dépose alors en cristaux.

Le creuset étant refroidi, on le casse : on trouve, au-dessous d'une couche vitreuse de borate d'alumine, une masse caverneuse formée d'aluminium dans laquelle sont implantés des cristaux de bore. On la traite successivement par des solutions de soude, d'acide chlorhydrique, d'acide azotique et d'acide fluorhydrique, qui enlèvent l'aluminium, l'acide borique, l'alumine, le fer et le silicium. Le bore reste inaltérable.

511. **Équivalent du bore.** — L'équivalent du bore est 10.89, parce que c'est la quantité de bore qui entre dans l'équivalent 34.89 de l'acide borique, $BoO^3$ (516).

## COMPOSÉ OXYGÉNÉ DU BORE.

On n'en connaît qu'un seul : c'est l'acide borique.

### ACIDE BORIQUE.

$BoO^3 = 34{,}89$

Synonymes : Sel sédatif de Homberg. Acide boracique.

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| BO | = | 31.22 | — 10.89 | — 136.15 |
| $O^3$ | = | 68.22 | — 24.00 | — 300.00 |
| $BoO^3$ | = | 100.00 | 34.89 | 436.15. |

**Historique.** — L'acide borique a été découvert par Homberg, qui l'obtint en distillant le borax (borate de soude) avec le sulfate de fer. Gay-Lussac et Thénard établirent sa composition.

512. **Propriétés physiques.** — L'acide borique cristallise en lamelles incolores, renfermant 43,6 pour cent d'eau; leur formule est $BoO^3, 3HO$.

Quand on le chauffe, il fond dans son eau de cristallisation, puis il devient pâteux et se boursoufle en perdant cette eau.

Sous l'influence d'une température plus élevée, il devient anhydre et il fond; on peut alors le couler et l'étirer en fils. Une fois solidifié, il se présente sous la forme d'un verre transparent; ce verre se fendille pendant le refroidissement et se réduit en fragments; abandonné à lui-même, il devient opaque, en cristallisant, mais cette transformation est très-lente; si on le laisse dans l'air humide, il se recouvre d'un hydrate pulvérulent.

C'est un des acides les plus fixes qu'on connaisse; cependant, chauffé à la température élevée des fours de porcelaine, il se vaporise à la longue. Ébelmen a tiré parti de cette propriété pour la reproduction artificielle de l'alumine, du rubis spinelle et d'autres espèces minérales (34.3°).

Il est beaucoup plus soluble à chaud qu'à froid; une solution d'acide borique, saturée à l'ébullition, laisse déposer à la température ordinaire la majeure partie de son acide. On tire parti de cette grande différence de solubilité pour le préparer et pour le purifier.

Quand on fait bouillir cette solution aqueuse, l'eau en entraîne une proportion notable.

L'alcool le dissout mieux que l'eau; Ébelmen a reconnu que ce n'était pas simplement une dissolution mais une combinaison. Il se forme, dans cette circonstance, des éthers boriques qui sont volatils; c'est ce qui explique comment il distille beaucoup d'acide borique lorsqu'on fait bouillir cette solution alcoolique.

513. **Propriétés chimiques.** — L'acide borique est un acide faible qui colore, dans les conditions ordinaires, la teinture du tournesol en rouge vineux. Mais M. Malaguti a montré récemment que si la quantité d'acide borique est considérable, relativement à la quantité de tournesol, on obtient le rouge pelure d'oignon. Cet acide colore en brun le papier de curcuma, comme le font les alcalis.

A la température ordinaire, il est, en général, chassé de ses sels par les autres acides; cependant il décompose les carbonates. A une température élevée, au contraire, il déplace de leurs sels la plupart des acides, en raison de sa fixité considérable.

L'acide borique dissout les oxydes métalliques, en prenant des couleurs diverses dont on tire parti pour reconnaître ces oxydes.

Il n'est attaqué ni par l'hydrogène, ni par le charbon, ni par le chlore, ni par le soufre ; mais si l'on dirige un courant de chlore sec ou de sulfure de carbone sur un mélange d'acide borique et de charbon, on obtient du chlorure de bore ou du sulfure de bore.

Quand on le chauffe avec un métal alcalin, celui-ci s'empare de son oxygène, et du bore amorphe est mis liberté (508).

514. **Caractères distinctifs.** — Il colore en brun le curcuma. Il donne à l'alcool la propriété de brûler avec une flamme verte. Chauffé avec un peu de spath fluor et d'acide sulfurique, il répand d'épaisses fumées de fluorure de bore.

515. **Composition de cet acide.** — On l'a déterminée en oxydant un poids connu de bore et en pesant l'acide borique produit.

Cette opération peut se faire, soit en chauffant le bore amorphe dans un courant de gaz oxygène, soit en le traitant par l'acide azotique. Dans ce dernier cas, il faut, une fois la dissolution opérée, faire bouillir la liqueur avec un poids connu d'oxyde de plomb, et chauffer à sec le résidu pour détruire l'azotate de plomb.

soit p, le poids de bore,
p', le poids d'oxyde de plomb,
p'', le poids de borate de plomb et d'oxyde de plomb,
$p'' - (p' + p)$, sera le poids d'oxygène fixé par le poids $p$ de bore.

On n'a pas pu se servir du chlorure de bore pour fixer cet équivalent, parce que, malgré tous les soins possibles, sa préparation ne le donne pas absolument pur.

516. **Équivalent de l'acide borique et du bore.** — Le nombre des combinaisons du bore est très-restreint; ces combinaisons n'offrent pas d'analogie avec celles des autres corps : aussi les chimistes sont-ils embarrassés pour la fixation de l'équivalent du bore.

Nous avons vu que, lorsqu'il en était ainsi, on prenait pour

équivalent du corps la quantité qui entre dans l'équivalent des acides auxquels il donne naissance (99).

Le bore ne forme qu'un seul acide, l'acide borique. L'étude des borates est loin d'être complète; les mieux connus sont les borates de soude.

Dans l'un d'eux, 31 de soude sont unis à 34, 89 d'acide; ces 34.89 contiennent :

10,89 de bore
et 24,00 d'oxygène

34,89

Si on admet que ce borate est le sel neutre,

1° l'équivalent de l'acide est 34,89,
2° » du bore est 10,89,
3° la formule de l'acide est $BoO^3$,
4° dans les borates neutres, le rapport de l'oxygène de l'acide à l'oxygène de la base est de 3 : 1.

Dans l'autre borate, 31 de soude sont unis à 69.78 d'acide borique.

Ces 69.78 contiennent :

21.78 de bore
et 48.00 d'oxygène

69.78

Si l'on admet que ce sel est le borate neutre,

1° l'équivalent de l'acide borique est $69.78 = 2 \times 34.89$
2° » du bore est $21.78 = 2 \times 10.89$
3° la formule de l'acide borique est $BoO^6$,
4° dans les borates neutres, le rapport de l'oxygène de l'acide à l'oxygène de la base est de 6 : 1.

Ni l'un ni l'autre de ces borates n'est neutre au tournesol. Lequel choisira-t-on pour le sel neutre?

Faute de raisons suffisantes pour trancher la question, les chimistes sont en désaccord.

Ceux qui considèrent le premier de ces sels comme le sel neutre donnent à l'acide borique la formule $Bo\,O^3$, et prennent 10.89 pour équivalent du bore. Le second sel devient alors un biborate.

Ceux qui envisagent le second de ces sels comme le sel neutre donnent à l'acide borique la formule $Bo\,O^6$, et prennent 21.78 pour l'équivalent du bore. Le premier sel est alors un borate basique.

Dans l'origine, Berzélius avait admis la seconde hypothèse, afin que le borate le mieux étudié, le plus important, celui que la nature nous offre tout formé (le borax), fût le sel neutre; mais la découverte du borate d'argent, $Ag\,O$, $Bo\,O^3$, et de plusieurs autres borates de la forme $M\,O$, $Bo\,O^3$, l'amena à changer d'opinion, et en général on considère maintenant ces sels comme les borates neutres.

Les chimistes sont donc partagés d'opinion sur l'équivalent du bore. L'inconvénient n'est pas très-grave, car les résultats d'analyse n'en sont pas modifiés; il n'y a d'incertitude qu'entre les nombres 10.89 et 21.8, et il suffit, en lisant un auteur, de connaître la convention qu'il adopte.

Nous admettrons la formule $Bo\,O^3$ pour l'acide borique, et par suite le nombre 10.89 pour l'équivalent du bore.

**État naturel.** — L'acide borique existe dans la nature à l'état de borate de soude (tinkal), de borate de magnésie (boracite), de borosilicate de chaux et d'acide borique libre.

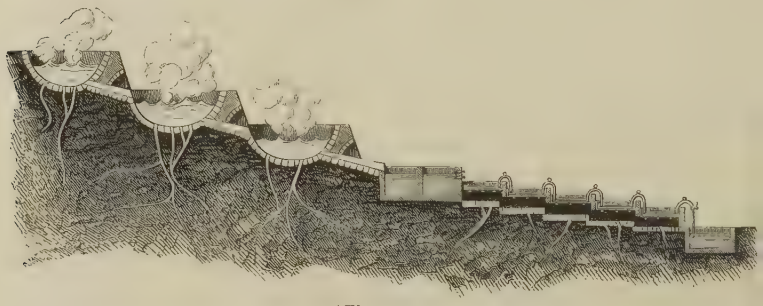
On a trouvé d'abord ce dernier dans le cratère de certains volcans ainsi qu'aux environs de Sassô, ce qui lui a fait donner, par les minéralogistes, le nom de *sassolin*. En 1776, on a reconnu qu'il se dégageait, mêlé à de la vapeur d'eau et à d'autres gaz, du sol d'une partie de la Toscane, et l'on en extrait annuellement près de 1,300,000 kilogrammes. Depuis cette époque, on l'a rencontré combiné à des bases dans une foule d'eaux minérales, de roches et de produits naturels.

517. **Extraction.** — Autrefois, on le retirait du borax de l'Inde; on l'extrait aujourd'hui de la Toscane et l'on fabrique avec lui le borax.

Le sol de cette partie de la Toscane est rempli de crevasses

desquelles s'échappent sans cesse des jets gazeux (suffioni) dont la température est voisine de 100°.

Il s'était formé naturellement de petits lacs (lagoni) autour de certains de ces jets. L'eau de ces lagoni contenait, entre autres substances, de l'acide borique; on a recueilli d'abord cette eau pour en retirer l'acide borique, puis, imitant la nature, on a creusé des bassins autour de ces crevasses et on les a remplis d'eau (*fig.* 209).



(Fig. 209.)

On dispose ces lagoni en gradins, de façon qu'on puisse faire passer facilement les liquides des divers bassins les uns dans les autres, et l'on fait arriver de l'eau pure dans le bassin supérieur. Au bout de 24 heures, cette eau contient environ 1 pour 100 d'acide borique, et sa température est voisine de l'ébullition. On l'écoule dans le bassin immédiatement inférieur, puis, au bout du même laps de temps, dans les bassins qui suivent. Quand elle sort du bassin inférieur, elle est suffisamment concentrée; on la dirige dans des réservoirs où elle s'éclaircit, puis dans des chaudières en plomb disposées en gradins, où elle se concentre. Cette opération se fait sans aucun frais, en utilisant la chaleur que dégagent d'autres jets gazeux qu'on fait rendre sous les chaudières.

Lorsque la liqueur arrive à la dernière chaudière, elle est assez concentrée pour cristalliser; on l'abandonne dans des cristallisoirs, on égoutte les cristaux et on les dessèche dans des étuves chauffées par d'autres suffioni.

Chaque année, on évapore ainsi 120 millions de kilogrammes d'eau, et on produit 1,300,000 kilogrammes d'acide borique, sans faire usage d'aucun moteur, sans consommer de combustible.

Ces merveilleux résultats ont été réalisés en peu d'années par M. de Larderel. Aujourd'hui, ce sol, impropre à toute exploitation agricole, est utilisé, en même temps qu'il est assaini, par l'écoulement qu'on a donné aux eaux qui le changeaient en marécages avant qu'on exploitât l'acide borique.

Les gaz qui s'échappent du sol toscan renferment de l'acide sulfhydrique, de l'acide carbonique, de l'azote, de l'hydrogène protocarboné, de l'hydrogène, etc. (MM. Ch. Deville et Leblanc.) Ils entraînent non-seulement de l'acide borique, mais encore de l'acide chlorhydrique, des matières organiques, des sulfates d'ammoniaque, de chaux, d'alumine et de fer, de sorte que les cristaux d'acide borique renferment 18 à 25 pour cent de matières étrangères.

Il est difficile d'admettre, en raison de la faible volatilité de l'acide borique, que ce corps arrive tout formé de l'intérieur du sol. M. Dumas a, dans l'origine, émis l'opinion que cet acide pourrait bien provenir de la présence du sulfure de bore dans le sol et de sa décomposition par l'eau :

$$Bo\,S^3 + 3\,H\,O = Bo\,O^3 + 3\,HS.$$

Depuis cette époque, on a préparé le sulfure de bore, et l'on a constaté que ce composé se détruit par l'eau : la présence de l'acide sulfhydrique dans tous les jets gazeux donne un grand poids à cette opinion.

**Purification.** — Pour purifier cet acide borique, on le traite à chaud par du carbonate de soude; de l'acide carbonique se dégage et du borax se dissout. La solution est évaporée : le borax cristallise. On le raffine par plusieurs cristallisations.

Pour retirer l'acide borique de ce sel, on dissout 1 partie de borax dans 2 parties et demie d'eau bouillante, et l'on y verse peu à peu de l'acide chlorhydrique, jusqu'à ce que la liqueur colore le tournesol en rouge pelure d'oignon.

L'acide borique cristallise par refroidissement; on le lave à l'eau froide et on le fait recristalliser.

**Usages.** — L'acide borique sert surtout à faire le borax. On l'introduit dans certains verres et dans certaines poteries. On en imprègne la mèche des bougies stéariques; la mèche se recourbe alors en dehors de la flamme, se charbonne, se brûle et laisse un petit globule vitreux qui se détache de la mèche et quidisparaît au fur et à mesure de la combustion du corps gras.

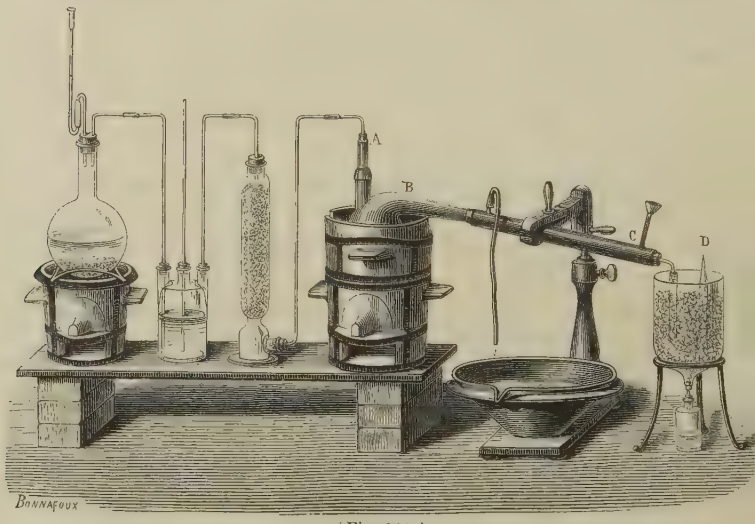
## CHLORURE DE BORE.

$$Bo\,Cl^3 = 118.39.$$

518. **Propriétés.** — C'est un liquide incolore, très-mobile, bouillant à 17°. Sa densité est 1,35. Il est décomposable par l'eau :

$$Bo\,Cl^3 + 3\,HO = Bo\,O^3 + 3\,HCl.$$

**Préparation.** — On le prépare en dirigeant un courant de chlore sur du bore amorphe légèrement chauffé. On l'obtient aussi en dirigeant un courant de chlore sur un mélange d'acide borique et de charbon chauffé au rouge (*fig.* 210). Ce mélange




(Fig. 210.)

est placé dans la cornue B, où arrive par le tube A un courant de chlore sec. Les vapeurs du chlorure formé, refroidies par l'eau qui coule dans le manchon C, se condensent dans un tube en U entouré de glace et tombent dans le flacon qui est au-dessous.

## SULFURE DE BORE.

$$Bo\,S^3 = 58.89.$$

519. **Propriétés.** — C'est un corps solide, blanc, formé de petites houppes cristallines. Il est décomposable par l'eau,

$$Bo\,S^3 + 3\,HO = Bo\,O^3 + 3\,HS.$$

**Préparation.** — M. Fremy l'a préparé en dirigeant la vapeur de sulfure de carbone sur un mélange d'acide borique et de charbon, fortement chauffé dans un tube en porcelaine.

## FLUORURE DE BORE.

$$Bo\,Fl^3 = 67.89.$$

520. **Propriétés.** — Ce corps est gazeux, il a pour densité 2.37. Son avidité pour l'eau est si considérable, qu'un morceau de papier, introduit dans une éprouvette remplie de fluorure de bore, est immédiatement carbonisé : l'hydrogène et l'oxygène de la matière organique s'unissent à l'état d'eau, et cette eau réagit sur le fluorure de bore.

Il fume abondamment à l'air humide : on reconnaîtra si un un gaz est sec en y faisant passer quelques bulles de ce gaz; la plus légère trace d'humidité sera mise en évidence par une fumée blanchâtre.

L'eau en absorbe 800 fois son volume en se décomposant. On admet que la liqueur saturée de ce gaz contient un acide double :

$$Bo\,O^3, 3\,H\,Fl,$$

qu'on nomme l'acide fluoborique :

$$Bo\,Fl^3 + 3\,HO = Bo\,O^3, 3\,H\,Fl.$$

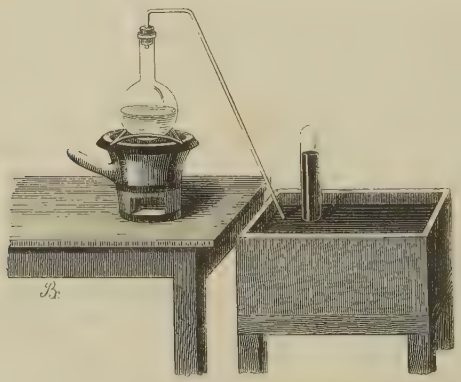
Cette solution dépose de l'acide borique quand on l'étend d'eau, et se change en acide hydrofluoborique :

$$H\,Fl,\ Bo\,Fl^3.$$

Cet acide fournit, avec les bases, des fluoborates,

$$M\,Fl,\ Bo\,Fl^3.$$

**Préparation.** — On prépare le fluorure de bore en chauffant dans un ballon en verre 1 partie d'acide borique fondu, 2 parties de spath fluor et 10 parties environ d'acide sulfurique monohydraté (*fig.* 211).



(Fig. 211.)

On recueille le gaz sur la cuve à mercure.

La réaction s'exprime par l'égalité suivante :

$$Bo\,O^3 + 3\,(Ca\,Fl) + 3\,(S\,O^3,\,H\,O) = 3\,(Ca\,O,\,S\,O^3) + 3\,H\,O + Bo\,Fl^3.$$

# SILICIUM.

Si = 21,30 (par rapport à 1 d'hydrogène).
Si = 266,25 (par rapport à 100 d'oxygène).

**Historique.** — Le silicium amorphe, entrevu par Gay-Lussac et Thénard, a été découvert par Berzélius en 1808.

Le silicium graphitoïde et le silicium cristallisé ont été isolés par M. H. Sainte-Claire Deville.

## SILICIUM AMORPHE.

521. **Propriétés.** — C'est une poudre brune qui a été réputée longtemps infusible. M. Despretz l'a fondue le premier en la mettant entre les deux pôles d'une pile de 600 éléments. M. Deville a reconnu plus tard que cette fusion avait lieu à une température voisine de celle de la fusion de la fonte.

Le silicium qui n'a pas été calciné brûle avec facilité et est attaqué par l'acide fluorhydrique. Les autres acides sont sans action sur lui.

Ses autres propriétés sont celles du silicium cristallisé. Il se modifie, comme le carbone, sous l'influence d'une haute température, devient presque incombustible et cesse d'être attaquable par l'acide fluorhydrique. Il est susceptible, par une très-haute température, de se changer en silicium graphitoïde et en silicium cristallisé.

**Préparation.** — Berzélius le préparait en chauffant du potassium avec du fluosilicate de potasse.

M. Deville a montré qu'on l'obtenait également en dirigeant un courant de chlorure de silicium sur du sodium placé dans des nacelles chauffées dans un tube de verre peu fusible. Dans

les deux cas, on lave le produit avec de l'eau pour séparer le sel soluble formé en même temps que le silicium.

## SILICIUM GRAPHITOIDE.

522. **Propriétés.** — Il possède les propriétés physiques du graphite : il cristallise en lamelles hexaédriques brillantes, d'un gris de plomb ; il est bon conducteur de l'électricité. Il se distingue cependant du graphite ordinaire par sa dureté, car il raye le verre. Ses propriétés chimiques sont celles du silicium cristallisé.

**Préparation.** — Lorsqu'on chauffe le silicium obtenu par le chlorure de silicium à une température suffisante pour volatiliser le sel marin formé en même temps que lui, on obtient le silicium graphitoïde.

On le prépare aussi en fondant de l'aluminium avec 30 à 40 fois son poids de fluosilicate de potasse. Il se forme du fluorure double d'aluminium et de potassium, et le silicium, mis en liberté, se dissout dans une autre partie de l'aluminium.

On trouve dans le creuset un culot métallique qu'on traite par l'acide chlorhydrique pour enlever l'aluminium.

## SILICIUM CRISTALLISÉ.

523. **Propriétés.** — Ce corps cristallise comme le diamant dans le système régulier, et même il se présente souvent, comme lui, sous des formes compliquées de ce système.

Il est opaque, irisé, doué d'un éclat métallique très-prononcé, d'une couleur rougeâtre. Sa densité est 2.49. Il est beaucoup moins dur que le carbone et le bore cristallisés.

Il ne s'oxyde pas sensiblement au rouge lorsqu'il est seul ; mais s'il est mélangé à un carbonate alcalin, il fournit du silicate en dégageant de l'acide carbonique et en produisant un dépôt de silicium. Cette réaction est très-énergique ; le silicium décompose même les solutions alcalines concentrées : il se dégage de l'hydrogène et il se forme un silicate alcalin.

Le chlore l'attaque à chaud et le change en chlorure de si-

licium. L'acide chlorhydrique gazeux fournit, dans les mêmes circonstances, le composé $Si^2 Cl^3$, 2 H Cl (535).

Tous les acides, à l'exception d'un mélange d'acide fluorhydrique et d'acide azotique, sont sans action sur lui à la température ordinaire.

**Préparation.** — On porte au rouge un creuset de terre, on y jette un mélange de :

3 p. de fluosilicate de potasse,
1 p. de zinc en grenaille,
1 p. de sodium en petits fragments,

puis on le recouvre de son couvercle pour éviter la projection d'une partie de la matière. La masse fond ; on l'agite avec un ringard en fer et l'on chauffe jusqu'à ce que le zinc commence à se volatiliser.

On trouve dans le creuset refroidi un culot de zinc dans lequel sont implantés des cristaux de silicium. On les met en liberté, en traitant le culot par l'acide chlorhydrique, qui dissout le zinc.

524. **Équivalent du silicium.** — L'équivalent du silicium est 21, parce que c'est la quantité de silicium qui entre dans l'équivalent 45 de l'acide silicique $SiO^3$ (531).

## COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU SILICIUM.

On n'a connu jusqu'à ces dernières années, que l'acide silicique $SiO^3$. MM. Wöhler et Buff ont indiqué en 1858, l'existence d'un sesquioxyde hydraté, $Si^2 O^3$, 2 H O.

### * SESQUIOXYDE.

525. **Propriétés.** — Ce corps est solide, amorphe, blanc, d'une légèreté telle qu'il nage sur l'eau ; il est très-peu soluble dans ce liquide. Il se détruit au-dessus de 300° en donnant de la silice et du siliciure d'hydrogène, qui se décompose presque complétement en hydrogène et en silicium. Il brûle avec éclat

dans l'air, ou mieux dans l'oxygène; si l'oxygène n'est pas en excès, la silice est mêlée de silicium amorphe.

Il est facilement oxydé par les alcalis caustiques ou carbonatés. L'acide fluorhydrique est le seul acide qui réagisse sur lui. Dans l'un et l'autre cas il se dégage de l'hydrogène.

**Préparation.** — On le prépare en décomposant par l'eau le chlorure de silicium, $Si^2 Cl^3$, 2 H Cl :

$$Si^2 Cl^3, 2\,H\,Cl + 5\,H\,O = Si^2 O^3, 2\,H\,O + 5\,H\,Cl.$$

## ACIDE SILICIQUE.

Synonyme : Silice.

$$Si\,O^3 = 45.30$$

| | | | |
|---|---|---|---|
| Si = | 46.67 | — 21 | — 266.25 |
| $O^3$ = | 53.33 | — 24 | — 300.00 |
| $Si\,O^3$ = | 100,00 | 45 | 566.25 |

526. **État naturel.** — La silice est, avec le carbonate de chaux, la matière qu'on trouve le plus abondamment dans la croûte terrestre.

On la rencontre à l'état de liberté, constituant le quartz ou cristal de roche, le silex, le sable siliceux, le grès, la pierre meulière, l'agate, etc.

L'hydrophane, l'opale sont de la silice hydratée.

La silice se rencontre en petite quantité dans les eaux qui coulent à la surface du sol, et en grande quantité dans des jets d'eau chaude d'Islande, nommés *geysers*, qui s'élancent dans l'air à des hauteurs considérables. La silice se sépare de ces eaux sous l'influence du refroidissement, et se dépose en flocons gélatineux, bien différents, par conséquent, des variétés précédentes par leur dureté et par leurs autres propriétés physiques.

La silice est encore beaucoup plus abondante à l'état de silicates. La mica, le fedspath sont des silicates qui, réunis au quartz, constituent les roches granitiques.

527. **Propriétés de la silice. Silice cristallisée.** — Le quartz

est cristallisé dans le système rhomboédrique. Il se présente en prismes à six pans, terminés par des pyramides à six faces; les faces présentent des stries horizontales. Quand il est très-transparent on le nomme *quartz hyalin* ou *cristal de roche*. Le quartz et les autres variétés de silice cristallisée, grès, sable, etc., ont pour densité 2.6. Elles sont insolubles dans les acides, à l'exception de l'acide fluorhydrique, qui les dissout avec lenteur; elles sont insolubles ou ne se dissolvent qu'en quantités insignifiantes dans les solutions alcalines bouillantes, caustiques ou carbonatées.

**Silice amorphe.** — Quand on fait fondre ces variétés cristallines ou quand on les calcine fortement, leur densité diminue et devient égale à 2.21. Leur forme cristalline disparaît, et l'on obtient une variété de silice amorphe, qu'on rencontre toute formée dans la nature et qu'on produit toutes les fois qu'on calcine les hydrates naturels ou artificiels de silice.

La silice amorphe se distingue de la silice cristallisée, non-seulement par les caractères physiques précédents, mais encore par les propriétés chimiques.

L'acide amorphe se dissout beaucoup mieux dans l'acide fluorhydrique que l'acide cristallisé. Il est notablement soluble dans les solutions alcalines bouillantes.

**Propriétés générales.** — La silice est très-réfractaire. Elle fond au chalumeau à gaz oxygène et hydrogène, ou même dans un violent feu de forge, et elle se change alors en un verre transparent.

L'hydrogène, les métaux, le phosphore, le charbon et le chlore sont sans action sur elle, mais on obtient du chlorure de silicium quand on chauffe dans un courant de chlore un mélange de silice et de charbon (533).

Certains métaux, le fer, le platine, sont attaqués par un mélange de charbon et de silice : il se forme de l'oxyde de carbone et un siliciure métallique. Les creusets de platine sont souvent percés par suite de cette réaction.

C'est un acide très-faible, plus faible que l'acide carbonique à la température ordinaire; mais à une haute température il chasse de leurs combinaisons salines les acides les plus éner-

giques, l'acide sulfurique, par exemple. Il se change en silicate lorsqu'on le fond avec un alcali caustique ou carbonaté; si la proportion d'alcali est suffisante, le silicate est soluble dans l'eau.

On tire parti de cette propriété et de la solubilité de la silice dans l'acide fluorhydrique, pour l'analyse des divers silicates.

528. **Préparation de la silice. Ses divers hydrates.** — On chauffe au rouge, dans un creuset en terre, une partie de sable fin ou de verre pilé, avec quatre parties de carbonate de potasse. La masse fond; on la tient en fusion pendant 15 à 20 minutes et on la coule sur une brique.

On fait bouillir avec de l'eau cette matière réduite en poudre, et l'on obtient une dissolution de silicate alcalin qui est connue sous le nom de *liqueur des cailloux*.

Lorsqu'on y verse de l'acide chlorhydrique, il se forme un précipité blanc gélatineux, qui, lavé et desséché dans le vide, constitue l'hydrate,

$$Si\,O^3 + H\,O;$$

ce composé, chauffé à 120°, perd la moitié de son eau et forme un second hydrate,

$$2\,Si\,O^3 + H\,O.$$

Cette silice hydratée se distingue immédiatement de la silice anhydre, en ce qu'elle se dissout dans la potasse ou la soude en solution dans l'eau froide.

Si, au lieu de verser l'acide chlorhydrique dans le silicate, on avait versé la solution de silicate très-étendue dans un excès d'acide chlorhydrique dilué, on n'aurait obtenu aucun dépôt de silice : celle-ci serait restée entièrement soluble dans la liqueur acide. On connaît donc la silice à un troisième état où elle est à la fois soluble dans les solutions alcalines et dans les solutions acides.

529. **Rôle de la silice à la surface du sol.** — Ce dernier état de la silice est peu stable : ses solutions laissent déposer peu à peu la silice, sous forme d'une gelée transparente, in-

soluble dans les acides et soluble dans les solutions alcalines.

La silice soluble joue un très-grand rôle à la surface du sol. Elle se trouve en dissolution dans l'eau, très-probablement à la faveur de l'acide carbonique, et elle pénètre dans les végétaux, car on trouve de la silice dans la cendre du plus grand nombre d'entre eux. C'est la silice qui donne à la tige de blé la rigidité sans laquelle elle serait courbée par le plus léger souffle de vent.

Le chimiste ne doit jamais oublier cette solubilité quand il fait une analyse minérale. Une fois que la silice a été précipitée par un acide, il faut évaporer la liqueur à sec, et reprendre le résidu par un peu d'eau acide; si l'on ne faisait pas cette calcination, une partie de la silice resterait en dissolution.

Quand on calcine les diverses variétés de silice hydratée, on obtient une poudre blanche, insoluble, qui est de la silice amorphe (527).

Ebelmen a reproduit l'hydrophane, en abandonnant à l'air humide un mélange d'éther silicique et de chlorure de silicium. Cette variété de silice hydratée est transparente au milieu de l'eau; elle devient opaque dans l'air.

De Sénarmont est parvenu à préparer le quartz en chauffant dans des tubes scellés à la lampe du sulfure d'arsenic (réalgar) avec une dissolution de bicarbonate de soude contenant du silicate de soude.

Le sulfure d'arsenic chasse l'acide carbonique et forme du sulfure alcalin. L'acide carbonique met en liberté la silice et la dissout d'abord; mais cette dissolution, sous l'influence de la température élevée à laquelle elle est soumise, dépose peu à peu la silice sous forme de cristaux.

**Caractères distinctifs.** — On reconnaît la silice à sa résistance à la plupart des agents et à son action sur les alcalis fondus et par l'acide fluorhydrique.

Chauffée au chalumeau sur un charbon, avec un peu de soude, elle fournit un verre incolore.

* 530. **Composition de l'acide silicique.** — Berzélius a déterminé la composition de cet acide, en brûlant un poids

connu de silicium dans un excès d'oxygène et en pesant l'acide silicique produit.

M. Pelouze et M. Dumas ont repris cette détermination par un procédé susceptible d'une plus grande précision, qui repose sur la décomposition du chlorure de silicium par l'eau et sur son changement en silice dans cette circonstance,

$$Si\,Cl^3 + 3\,H\,O = Si\,O^3 + 3\,H\,Cl.$$

On remplit une ampoule de chlorure de silicium dont on prend le poids. L'ampoule est brisée, par une vive secousse, dans un flacon fermé renfermant de l'eau, et le liquide est agité tant que l'atmosphère paraît nébuleuse. Il se dépose de la silice, mais elle ne gêne pas l'opération. On précipite le chlore par le nitrate d'argent; du poids du chlorure d'argent, on conclut la quantité de chlore qui était dans le poids de chlorure de silicium employé, et par suite la quantité de silicium.

On en déduit que 100 parties de silice contiennent :

| | |
|---|---|
| | 53.33 d'oxygène |
| et | 46.67 de silicium |
| | 100.00 |

* 531. **Équivalent du silicium et de l'acide silicique.** Nous ferons, au sujet de l'équivalent de ces corps, la même remarque que pour l'équivalent du bore et de l'acide borique.

L'opinion des chimistes est partagée sur le nombre qu'il convient de choisir pour équivalent du silicium, parce que le silicium ne forme pas de composés présentant des analogies décisives avec les composés d'aucun autre corps.

On hésite entre les nombres 7—14—21, et surtout entre les deux derniers.

On n'a pas la neutralité chimique pour trancher la question, car l'acide silicique s'unit aux bases en un assez grand nombre de proportions, et la plupart des silicates sont insolubles. Les silicates alcalins sont seuls solubles; mais c'est à la condition qu'ils renferment un grand excès de base, et alors ils sont très-fortement alcalins.

Les uns donnent à l'acide silicique la formule $SiO^3$. Il vient alors :

$$\frac{53,33}{46,67} = \frac{24}{x}$$

$$x = 21$$

Dans ce cas, l'équivalent de la silice $SiO^3$ est égal à 45, et l'équivalent du silicium est 21.

D'autres admettent que la silice a pour formule $SiO^2$ ; on a :

$$\frac{53.33}{46.67} = \frac{16}{y}$$

$$y = 14$$

Dans ce cas, l'équivalent de la silice $SiO^2$ est égal à 30, et celui du silicium est 14.

Enfin quelques chimistes attribuent à l'acide silicique la formule Si O. On a :

$$\frac{53.33}{46.67} = \frac{8}{z}$$

$$z = 7$$

**Raisons en faveur de la formule $SiO^3$.** — 1° Berzélius avait admis la formule $SiO^3$, parce que, dans cette hypothèse, un genre minéralogique très-important, le genre des feldspaths, se trouve avoir une composition correspondante à celle des aluns. On a, en effet, en faisant abstraction de l'eau de cristallisation des aluns :

| | |
|---|---|
| Alun de potasse. . . | $Al^2O^3, 3SO^3 + KO, SO^3$. |
| Feldspath orthose. . | $Al^2O^3, 3SiO^3 + KO, SiO^3$. |
| Alun de soude. . . . | $Al^2O^3, 3SO^3 + NaO, SO^3$. |
| Feldspath albite. . . | $Al^2O^3, 3SiO^3 + NaO, SiO^3$. |

2° La raison suivante donne un certain poids à cette formule : Le chlorure de silicium doit être considéré comme ayant une formule analogue à celle de la silice, car si on le met en pré-

sence de l'eau, il se change en silice et le chlore prend, vis-à-vis de l'hydrogène, la place qu'occupait l'oxygène.

En un mot,

Si la formule du chlorure de silicium est $SiCl^3$, $SiCl^2$, $SiCl$
la formule de la silice » $SiO^3$, $SiO^2$, $SiO$.

Or il existe souvent un rapport défini entre le point d'ébullition d'un chlorure et celui du bromure correspondant; quand un équivalent de brome se substitue à un équivalent de chlore dans un composé, le point d'ébullition du composé s'élève de 32° environ :

le chlorure de silicium bout à 59°,
le bromure de silicium bout vers 150°,

or $59 + 3 \times 32 = 155$.

Si le chlorure de silicium avait pour formule $SiCl^2$, le bromure devrait bouillir environ à $2 \times 32$ ou à 64 degrés au-dessus de 59°.

S'il avait pour formule SiCl, il devrait bouillir à 32° environ au-dessus de 59°.

**Raison contre la formule $SiO^3$.** — La formule $SiCl^3$ conduit à une composition peu vraisemblable; 3 volumes de ce chlorure sont formés de 6 volumes de chlore uni au silicium (533) (le volume de silicium est indéterminé, parce que ce corps n'est pas volatil). L'équivalent du chlorure de silicium est alors représenté par trois volumes, ce qui est tout à fait anormal.

**Raisons pour la formule $SiO^2$.** — Cette formule est la plus vraisemblable, parce qu'elle se déduit de considérations basées sur l'isomorphisme et sur la simplicité de la loi des volumes.

Le fluor forme avec l'étain un fluorure $SnFl^2$ : ce fluorure s'unit aux fluorures métalliques, pour former des fluostannates, $MFl, SnFl^2$.

Ces sels sont isomorphes avec les fluosilicates; il convient dès lors de représenter ces derniers par la formule correspondante $MFl, SiFl^2$.

Si l'on admet la formule $SiFl^2$ pour le fluorure, celle de l'a-

cide silicique devient $Si\,O^2$, parce que le fluorure de silicium se décompose en présence de l'eau pour donner la silice.

La formule $Si\,O^2$ conduit à la formule $Si\,Cl^2$ pour le chlorure de silicium. La composition de ce dernier n'est plus anormale ; car la formule $Si\,Cl^2$ correspond à $2^v$ de vapeur :

$$2^v\,Si\,Cl^2 = 4^v\,Cl + x^v\,Si.$$

Cependant, on admet dans l'enseignement la formule $Si\,O^3$.

## COMPOSÉS DIVERS DU SILICIUM.

### SULFURE DE SILICIUM.

$$Si\,S^3 = 69.$$

532. **Propriétés.** — C'est un corps blanc, aiguillé, volatil au rouge.

L'eau le décompose en acide silicique et en eau :

$$Si\,S^3 + 3\,H\,O = Si\,O^3 + 3\,H\,S.$$

**Préparation.** — M. Fremy l'a préparé en dirigeant du sulfure de carbone sur un mélange intime de silice et de charbon porté au rouge.

### CHLORURES DE SILICIUM.

On connaît le chlorure. . . . . $Si\,Cl^3$
et le chlorhydrate de sesquichlorure $Si^2\,Cl^3$, 2 H Cl.

#### CHLORURE DE SILICIUM.

$$Si\,Cl^3 = 127.5.$$

533. **Propriétés.** — C'est un corps liquide, incolore. Sa densité est 1.52.

Il bout à 59°, la densité de sa vapeur est 5.90.

Il fume à l'air humide; l'eau le décompose instantanément en silice gélatineuse et en acide chlorhydrique :

$$Si\,Cl^3 + 3\,H\,O = Si\,O^3 + 3\,H\,Cl.$$

* 534. **Analyse.** — On utilise la décomposition précédente (530) pour l'analyser.

On trouve qu'il est formé de 16,47 silicium
et 83,53 chlore
100.00

La formule $Si\,Cl^3$ correspond à trois volumes de vapeur :

Car si l'on ajoute au poids de 6 volumes de chlore 14.64
la quantité de silicium correspondante. . . . . 2.88
on obtient un nombre. . . . . $\frac{17.42}{3} = 5.84$

nombre qui est peu éloigné de celui qui représente la densité de vapeur du chlorure de silicium.

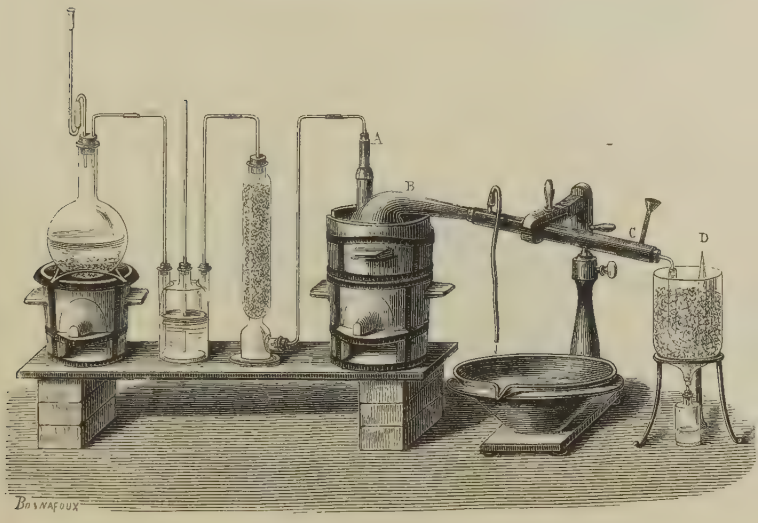
**Préparation.** — On obtient le chlorure de silicium en dirigeant un courant de chlore sur le silicium; l'action est même très-énergique, mais on préfère employer le procédé suivant, qui est beaucoup plus économique.

Le charbon et le chlore n'agissent pas isolément sur la silice; l'affinité du premier pour l'oxygène et celle du second pour le silicium sont insuffisantes pour détruire la silice; mais si l'on soumet ce corps aux deux agents réunis, les deux affinités intervenant à la fois amènent la décomposition de la silice et la formation du chlorure de silicium :

$$Si\,O^3 + 3\,C + 3\,Cl = Si\,Cl^3 + 3\,C\,O$$

On mêle de la silice gélatineuse desséchée avec son propre poids de noir de fumée et une quantité d'huile suffisante pour en faire une pâte épaisse. On introduit ce mélange dans un creuset en terre et on le porte au rouge : la masse, obtenue après refroidissement, est cassée en petits fragments et introduite dans une cornue en grès tubulée, dans laquelle on fait arriver du chlore sec par l'intermédiaire d'un tube de porcelaine A (*fig.* 212).

Quand la cornue est portée au rouge, le chlorure de silicium se forme et distille; on le condense dans un tube en U,




( Fig. 212. )

refroidi par un mélange de glace et de sel, et on le recueille dans un flacon placé au-dessous.

Il s'échappe du tube en U de l'oxyde de carbone et du chlorure de silicium. Ce mélange, très-suffocant, doit être aspiré par une bonne cheminée si l'opération n'est pas faite en plein air.

### * CHLORHYDRATE DE SESQUICHLORURE DE SILICIUM.

$Si^2 Cl^3$, 2 H Cl.

**Historique.** — Ce corps a été découvert, en 1858, par MM. Wöhler et Buff.

535. **Propriétés.** — C'est un liquide incolore, bouillant à 42°, dont la densité est 1.65.

La chaleur rouge le décompose en chlorure de silicium, en silicium et en acide chlorhydrique.

Sa vapeur est très-inflammable; si elle est mélangée à de

l'air ou à de l'oxygène, on obtient une vive explosion, accompagnée de fumées de silice :

$$Si^2Cl^3, 2HCl + 3O = SiCl^3 + 2HCl + SiO^3.$$

L'eau le détruit et forme du sesquioxyde de silicium et de l'acide chlorhydrique :

$$Si^2Cl^3, 2HCl + 5HO = Si^2O^3, 2HO + 5HCl.$$

**Préparation.** — On fait passer de l'acide chlorhydrique sec sur du silicium chauffé dans un tube en verre à une température voisine du rouge, et l'on recueille le gaz qui résulte de cette réaction dans un tube en U, refroidi par un mélange réfrigérant.

## FLUORURE DE SILICIUM.

$$SiFl^3 = 78.$$

**Historique.** — Ce corps a été entrevu par Scheele, découvert par Priestley, étudié par Gay-Lussac et Thénard.

536. **Propriétés.** — C'est un gaz incolore, d'une odeur suffocante; sa densité est 3.57. Il se liquéfie quand on le refroidit par le protoxyde d'azote solide.

Il éteint les corps en combustion. Il n'attaque pas le verre.

Il fume à l'air, en raison de l'humidité qu'il contient. L'eau le décompose instantanément en acide silicique et en acide hydrofluosilicique :

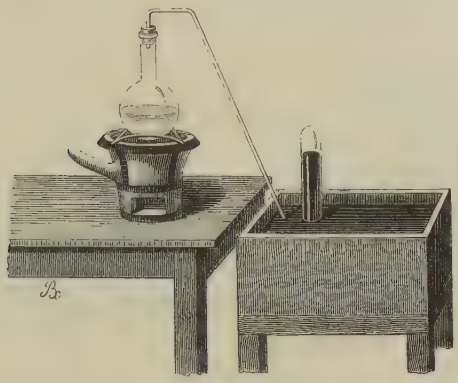
$$3\,SiFl^3 + 3HO = SiO^3 + 3HFl, 2SiFl^3.$$

C'est là le point important de son histoire.

**Préparation.** — On chauffe dans un petit ballon 1 partie de spath fluor, 1 partie de sable ou de verre pilé et 6 parties d'acide sulfurique monohydraté (*fig.* 213) :

$$SiO^3 + (3CaFl) + 3(SO^3, HO) = SiFl^3 + 3(CaO, SO^3) + 3HO.$$

L'eau est retenue par l'excès d'acide sulfurique employé.



(Fig. 213.)

## ACIDE HYDROFLUOSILICIQUE.

$$2\ Si\,Fl^3, 3\,H\,Fl = 216.$$

**Historique.** — Ce corps a été obtenu par Scheele.

537. **Propriétés.** — Cet acide n'est connu qu'en dissolution. C'est un liquide incristallisable, très-acide; quand on le concentre, il se décompose en fluorure de silicium et en acide fluorhydrique. Lorsqu'on fait l'expérience dans un vase en verre, l'acide fluorhydrique attaque la silice du verre et l'on n'obtient plus que du fluorure de silicium :

$$Si\,O^3 + 2\,Si\,Fl^3, 3\,H\,Fl = 3\,Si\,Fl^3 + 3\,HO.$$

Cette réaction est l'inverse de celle qui sert à produire l'acide hydrofluosilicique.

Il fournit, en présence des bases des hydrofluosilicates, c'est-à-dire des sels de ces bases :

$$2\,Si\,Fl^3, 3\,H\,Fl + 3\,MO = 2\,Si\,Fl^3, 3\,M\,Fl + 3\,HO.$$

**Composition.** — On déduit la composition de l'acide hy-

drofluosilicique de la composition de ses sels, en admettant que l'hydrogène y remplace le métal à équivalents égaux.

Hydrofluosilicates, ou fluorures doubles de silicium et de métal :

$$2\,SiFl^3, 3\,MFl.$$

Acide hydrofluosilicique, ou fluorure double de silicium et d'hydrogène :

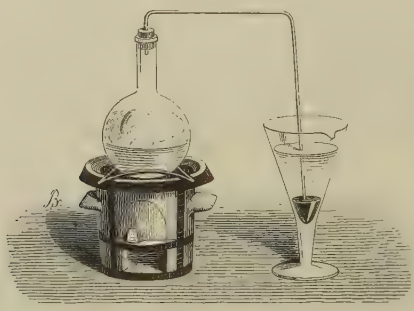
$$2\,SiFl^3, 3\,HFl.$$

**Préparation.** — Elle repose sur la décomposition du fluorure de silicium par l'eau.

On prépare du fluorure de silicium et on le fait rendre, au fond d'un grand verre à expérience, dans une couche de mercure recouvert d'eau :

$$3\,SiFl^3 + 3\,HO = 2\,SiFl^3, 3\,HFl + SiO^3.$$

La décomposition a lieu au moment où le fluorure arrive au contact de l'eau; il se forme aussitôt un dépôt de silice (*fig.* 214).

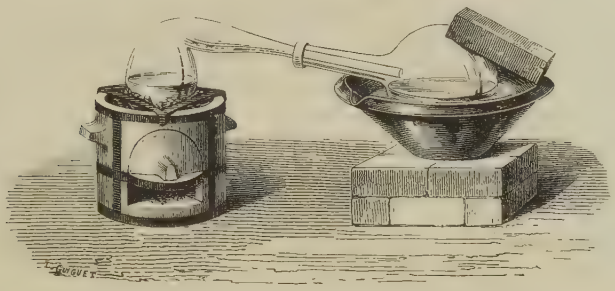


(Fig. 214.)

Si le tube plongeait dans l'eau, la silice l'obstruerait très-rapidement.

On peut aussi produire le fluorure dans une cornue en verre

et faire arriver le gaz dans un récipient contenant de l'eau (*fig.* 215).



(Fig. 215.)

Il résulte de ce que nous avons dit plus haut, que si l'on évapore à sec, dans un vase de platine, le produit de cette réaction, on reproduira le fluorure de silicium décomposé.

**Usages.** — Pour reconnaître la présence de la silice, on chauffe la matière avec du spath fluor et de l'acide sulfurique dans un creuset de platine, et l'on fait rendre les gaz dans de l'eau par l'intermédiaire d'un tube de platine.

Quand on veut attaquer les silicates on se sert de l'acide fluorhydrique.

On commence à employer dans l'industrie l'acide hydrofluosilicique pour décaper les métaux, et donner de la dureté aux pierres calcaires et aux enduits en plâtre.

On tire parti de l'insolubilité de l'hydrofluosilicate de potasse, pour distinguer les sels de potasse des sels de soude et pour préparer l'acide chlorique. On profite également de l'insolubilité de l'hydrofluosilicate de baryte, pour distinguer cette base de la strontiane.

## * SILICIURE D'HYDROGÈNE.

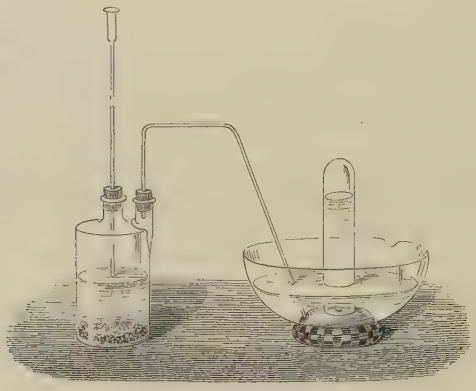
Ce corps, dont la formule n'est pas encore parfaitement connue ($SiH^2$ ?), a été découvert par MM. Wohler et Buff, en 1858.

538. **Propriétés.** — C'est un gaz incolore, qui ressemble par plusieurs propriétés au phosphure d'hydrogène spontanément inflammable.

La chaleur le décompose en hydrogène et en silicium. Il prend feu spontanément à l'air, en donnant de belles couronnes de silice. Il réduit les solutions d'argent et de cuivre. Il détone au contact du chlore.

On n'a pas pu établir sa composition d'une façon précise, parce qu'il est toujours mélangé avec de fortes proportions d'hydrogène.

**Préparation.** — On se sert de l'appareil à hydrogène (*fig.* 216).



(Fig. 216.)

On y introduit de petits fragments de siliciure de magnésium et on le remplit complétement d'eau récemment bouillie, y compris les tubes eux-mêmes. Dès qu'on verse de l'acide chlorhydrique par le tube à entonnoir le gaz se dégage.

Pour préparer le siliciure de magnésium, on projette dans un creuset rouge un mélange de :

40 gr. chlorure de magnésium,
10 gr. chlorure de sodium fondu,
35 gr. fluosilicate de potasse,
20 gr. sodium en petits fragments.

Il se produit une vive réaction : le magnésium et le silicium, mis en liberté, s'unissent. On laisse refroidir le creuset, et quand on le casse on y trouve une masse noirâtre, formée de siliciure de magnésium, $Mg^2Si$, disséminé dans un mélange de chlorure et de fluorure alcalin, qui ne gêne en rien la production du siliciure d'hydrogène.

# CARBONE.

C = 6 (par rapport à 1 d'hydrogène).
C = 175 (par rapport à 100 d'oxygène).

Le charbon, qui est du carbone plus ou moins pur, a été connu de toute antiquité, car il se produit toutes les fois qu'une matière organique est calcinée en présence d'une quantité d'air insuffisante pour la brûler entièrement.

Le carbone est un véritable Protée. On le rencontre dans la nature et on le prépare sous les formes les plus diverses.

Le diamant, le graphite ou plombagine et le charbon des cornues sont cristallisés; les innombrables variétés de charbons, résultant de la calcination des substances végétales ou animales, sont amorphes.

Les cristaux de diamant, d'une part, et les cristaux de graphite, d'autre part, n'appartiennent pas au même système. Les charbons amorphes revêtent les aspects les plus différents : ils ressemblent d'ordinaire à la matière organique qui les fournit.

539. **Caractère distinctif du carbone.** — Il a fallu de longs efforts pour arriver à montrer que toutes ces matières n'étaient qu'une même substance. Cependant un seul essai chimique suffit pour le prouver : une matière donnée est du carbone pur lorsqu'elle ne donne en brûlant que de l'acide carbonique, et lorsque 6 grammes de cette matière fournissent 22 grammes de cet acide.

Les matières nombreuses, connues sous le nom de *charbons*, sont du carbone mêlé à des substances diverses : ces substances sont d'ordinaire de l'oxygène, de l'hydrogène, et surtout des matières minérales, que l'on retrouve après la combustion du charbon et qu'on nomme *les cendres*.

Nous étudierons seulement : le diamant, le graphite, le charbon de cornues, le noir de fumée, le charbon de bois, le coke et le noir animal.

## DIAMANT.

Le diamant est du carbone pur, ou ne renfermant que des traces de matières minérales.

**Historique.** — Il a été connu de toute antiquité. Sa nature est restée longtemps ignorée; Anselme Boèce pressentit sa combustibilité; Newton, se basant sur ce fait, que les substances combustibles sont réfringentes, émit également l'idée que le diamant, dont le pouvoir réfringent est si considérable, était un corps combustible.

Le grand-duc de Toscane, depuis empereur sous le nom de François Ier, fit mettre pour six mille florins de diamants et de rubis dans des creusets qu'on chauffa violemment pendant vingt-quatre heures.

Les rubis n'éprouvèrent aucune altération, mais on ne trouva pas le moindre vestige des diamants.

On conclut de ces expériences et d'autres, répétées plus tard en France par Darcet, Macquer, Rouelle, etc., que le diamant s'évaporait.

Lavoisier reconnut que cette évaporation n'avait pas lieu, quand on chauffait le diamant au milieu de poussier de charbon, et il tira de ses expériences les conclusions suivantes :

1° Le diamant est un corps combustible à un degré de chaleur à peine capable de fondre l'argent. 2° Il donne, comme la plupart des corps combustibles, une substance noire et charbonneuse à sa surface. 3° Lorsque les circonstances s'opposent à sa combustion, il devient presque aussi fixe que le charbon. 4° Il existe de l'analogie entre le diamant et le charbon, car l'air où l'un et l'autre ont disparu contient de l'acide carbonique.

Ce fut H. Davy qui prouva que le diamant était du carbone, parce qu'il constata qu'en brûlant il ne fournissait que de l'acide carbonique, et qu'il en donnait précisément la même quantité que le carbone.

S'il était resté des doutes sur ce point, MM. Dumas et Stas les auraient dissipés dans le travail qu'ils publièrent sur l'équivalent du carbone (571).

540. **Essais de préparation du diamant.** — On doit bien penser que du jour où il a été prouvé que le diamant, la matière la plus précieuse connue, n'était que du charbon, on a conçu l'espoir de le former artificiellement. Beaucoup d'essais ont été entrepris dans ce but, et personne n'ignore que le résultat en a été infructueux.

Le diamant étant cristallisé, on a épuisé sur lui les moyens de cristallisation.

M. Jacquelain, ayant soumis du diamant à l'action de la chaleur produite par une forte pile de Bunsen, vit ce corps perdre sa transparence, devenir noir et augmenter de volume; puis il obtint une sorte de charbon noir, mou comme de la plombagine. Il y avait donc peu de chance pour qu'on obtînt le diamant par la calcination du charbon ordinaire; cependant, comme la chaleur détruit souvent son propre ouvrage, comme, par exemple, le phosphore cristallisé devient amorphe vers 140°, et que le phosphore amorphe chauffé à 160° régénère le phosphore ordinaire, M. Despretz tenta l'expérience avec une pile de 600 et même de 800 éléments, mais il n'obtint pas de diamant.

Il ne se découragea pas et fit les deux expériences suivantes :

Il plaça des fils fins de platine à la partie supérieure de l'œuf électrique, et une baguette de charbon de cornues à la partie inférieure. Il fit passer dans l'appareil des étincelles d'induction, de façon que le platine fût dans la partie violette de l'arc électrique et que le charbon fût dans la partie rouge, et il continua l'expérience pendant plusieurs mois. Au bout de ce temps, les fils de platine étaient recouverts de noir de fumée; à l'aide d'un puissant microscope, M. Despretz distingua dans ce noir de fumée de très-petits octaèdres qui, mêlés à de l'huile, polissaient le rubis comme la poudre de diamant.

Ce savant soumit pendant six mois, à l'action de deux élé-

ments de pile, une dissolution alcoolique étendue de chlorure de carbone. Le fil négatif se recouvrit peu à peu d'un enduit assez dur pour polir le rubis, mais ayant la teinte noire de charbon.

Il restait à essayer les procédés de dissolution; on avait certaines chances de succès, car on obtient le silicium et le bore adamantins en dissolvant le premier dans le zinc et le second dans l'aluminium. La fonte de fer est le seul dissolvant du carbone; M. H. Sainte-Claire Deville a fait passer du chlorure de carbone en vapeur sur de la fonte tenue en fusion dans une nacelle de porcelaine. Le chlorure s'est décomposé, et le charbon mis en liberté s'est dissous dans le bain tant qu'il n'a pas été saturé. Lorsque la saturation a été complète, le carbone s'est précipité en cristaux, mais ces cristaux n'appartiennent pas au premier système. Ce sont des lames hexagonales, brillantes, irisées, d'une faible dureté : en un mot, c'est du graphite.

On trouve assez souvent du charbon cristallisé dans les hauts fourneaux où l'on fabrique la fonte : ce charbon est toujours à l'état de graphite.

541. **Extraction du diamant.** — Il faut donc se contenter du diamant naturel. On en a trouvé d'abord aux Indes, dans les royaumes de Visapour et de Golconde, puis dans l'île de Bornéo; le Brésil en a fourni plus tard, et aujourd'hui la majeure partie nous arrive des provinces de Bahia et de Minas Geraez.

On en a rencontré récemment des gisements en Sibérie, dans les monts Ourals. Le Brésil, qui a presque le monopole de ce commerce aujourd'hui, en envoie 5 à 6 kilogrammes par an en Europe; 250 grammes, tout au plus, sont propres à la taille. Cette petite quantité représente une valeur de 20 à 25 millions de francs.

Les roches, dans lesquelles existe le diamant, sont à peu près inconnues; on trouve toujours ce corps dans des terres d'alluvion charriées par des torrents à des époques peu anciennes.

On fait subir aux sables des lavages fort longs, et quand on tombe sur des terres qui paraissent être riches, on détourne quelquefois le lit des rivières elles-mêmes. Le diamant se sépare du sable en vertu de sa grande densité.

Le diamant cristallise dans le système régulier, sous des formes complexes, à 24 ou 48 faces, dérivées de l'octaèdre. Il présente une cassure lamelleuse dans quatre sens dont les lapidaires tirent parti pour la taille : il conduit mal la chaleur et l'électricité.

Sa densité est de 3.50 à 3.55. C'est le plus dur des corps connus : son éclat, sa réfringence et son pouvoir dispersif extrêmement considérables sont la cause de son emploi dans la bijouterie et dans la joaillerie.

Les diamants sont rarement incolores; il y en a de bleus, de verts, de roses, de jaunes, de bruns et même de noirs.

542. **Taille des diamants.** — Ils sont le plus souvent recouverts d'une croûte, qui leur ôte une partie de leur transparence, de sorte qu'on peut dire que la réfringence et l'éclat du diamant ne sont vraiment connus que depuis le jour où l'on a su le tailler. C'est Louis de Berquem, gentilhomme de Bruges, qui découvrit, en 1475, la manière de tailler le diamant; c'est Charles le Téméraire qui porta le premier diamant taillé.

La difficulté que présente la taille du diamant provient de ce que ce corps est le plus dur de tous. Aucune substance ne peut l'user, si ce n'est toutefois le bore adamantin, découvert récemment par M. H. Deville.

Louis de Berquem imagina d'user le diamant par sa propre poussière : cette poussière est nommée l'*égrisée;* on l'obtient directement en pilant dans un mortier les diamants de rebut.

On clive d'abord le diamant, s'il y a quelques parties défectueuses à séparer, puis on le facette et on le polit. A cet effet, on commence par le sceller à l'étain dans une coquille de cuivre, maintenue dans une tenaille d'acier, et on le frotte sur une meule horizontale en acier, recouverte d'égrisée et imprégnée d'huile; la meule tourne avec une vitesse considérable. Il existe deux sortes de taille : la taille en brillant et la taille en rose; le brillant est beaucoup plus estimé. Il porte soixante-quatre facettes. La partie supérieure est plane; c'est la *table*. La partie inférieure se termine en pointe; c'est la *culasse*. On le monte à jour; il est retenu par un petit cercle en argent.

La *rose* se termine en dessus par un dôme, où sont taillés

vingt-quatre facettes : le dessous est plat. Il y a des roses moins belles à 18, à 12 et même à 6 facettes.

Les diamants bruts, défectueux, ou trop petits, sont employés pour fabriquer les pivots de certaines pièces d'horlogerie, ainsi que les pointes des outils avec lesquels on travaille les pierres précieuses. On en fait l'égrisée et on les utilise aussi pour couper le verre.

On ne peut employer à ce dernier usage que les diamants dont les arêtes sont arrondies. Quand les arêtes sont rectilignes, le verre est simplement rayé, et non coupé. Quand, au contraire, les arêtes sont curvilignes, le diamant raie le verre, y pénètre comme un coin et le fend.

543. **Valeur des diamants.** — L'unité de poids, à laquelle on rapporte le diamant et les pierres précieuses, est le karat, dont le poids varie suivant les pays ; il est de 205 milligrammes 5 en France. Initialement, le Karat était une fève d'une espèce d'*Érythrina*, arbre commun dans la partie de l'Afrique où l'on fait le commerce de l'or.

Les diamants bruts propres à la taille valent de 50 à 100 fr. le karat, suivant leur grosseur et la beauté de leur eau. L'écart entre les prix est encore plus grand pour les diamants taillés. Les diamants de très-belle qualité, pesant moins d'un karat, valent de 125 à 200 fr. le karat. Le prix de ceux qui pèsent un karat est de 200 à 300 fr. le karat. Au-dessus d'un karat, le prix doit croître comme le carré des poids, mais ce n'est qu'une règle approximative : dès que le poids d'un diamant sort de la moyenne ordinaire, son prix varie considérablement avec sa beauté.

Le plus gros des diamants connus est celui du rajah de Borneo ; il pèse 300 karats.

Le diamant de l'empereur du Mogol, taillé en rose, pesait 279 karats.

L'Orlow de la couronne de Russie pèse 194 karats.

Le diamant de la couronne de Toscane, nommé le grand-duc, pèse 139 karats ; il est jaunâtre.

Le Régent de la couronne de France pèse 136 karats ; il pesait 410 karats avant la taille.

Le Régent l'acheta 2,500,000 fr. à un Anglais, nommé Pitt. Il a été évalué à 6 millions sous la République, et on l'estime 8 à 10 millions aujourd'hui, en raison de la pureté de son eau et de la beauté de sa forme.

Le kohinoor (montagne de lumière) est, dit-on, un fragment de celui de l'Empereur du Mogol. Il appartient à la couronne d'Angleterre. Il pesait 186 karats avant la taille; il ne pèse plus que 103 karats, mais il est d'une beauté parfaite.

Tous ces diamants viennent de l'Inde. Le Brésil a fourni en 1853 un diamant très-beau, nommé l'Étoile du sud. Il pèse 125 karats; son poids était de 254 karats avant la taille.

## GRAPHITE OU PLOMBAGINE.

Synonyme : Mine de plomb.

544. Cette matière est d'un gris de plomb, douce au toucher, et assez peu dure pour tacher les doigts. Elle est cristallisée en paillettes hexagonales; elle conduit bien la chaleur et l'électricité. Sa densité est entre 2.2 et 2.5. Elle ne contient que 2 à 5 pour cent de matières étrangères. Elle est peu combustible.

On obtient de la plombagine toutes les fois qu'on abandonne à un refroidissement lent de la fonte (combinaison de carbone et de fer). Il s'en sépare de petites paillettes hexagonales qui donnent à la fonte une teinte grise. Cette fonte constitue une variété très-importante nommée *la fonte grise :* on peut en isoler le graphite, en la traitant par de l'acide chlorhydrique étendu, qui dissout le fer.

On obtient le graphite plus aisément et en plus beaux cristaux en faisant passer un courant de chlorure de carbone sur de la fonte chauffée au rouge dans une petite nacelle de charbon de cornue. Le fer est entraîné à l'état de chlorure volatil et le graphite reste isolé dans la nacelle.

Le graphite se rencontre dans les terrains primitifs. On l'a trouvé d'abord dans le Cumberland à un grand état de pureté; il en existe des gisements dans l'Ariége, le Finistère, les

Hautes-Alpes, en Bavière, dans le Piémont et surtout dans l'île de Ceylan.

La plombagine naturelle est rarement pure. Pour la purifier, on la réduit en poudre, on la mêle dans un vase en fonte avec le quart de son poids de chlorate de potasse et deux fois son poids d'acide sulfurique concentré, et on chauffe le mélange au bain-marie tant qu'il se dégage des acides du chlore.

Quand la matière est refroidie, on la lave avec beaucoup d'eau et on la soumet à une calcination. La matière augmente considérablement de volume et se réduit en une poudre très-fine qu'on sépare par lévigation (Brodie).

On l'agrége ensuite par une compression énergique et l'on obtient des pains qui se scient comme la plombagine naturelle.

**Emplois.** — La plombagine pure, découpée en petits parallélipipèdes et introduite dans des cylindres en bois, constitue les crayons *à la mine de plomb.*

Les crayons Conté sont formés par un mélange de graphite et d'argile qu'on moule après en avoir fait une pâte et qu'on calcine ensuite. On y introduit quelquefois du sulfure d'antimoine.

On utilise en galvanoplastie la conductibilité électrique de la plombagine pour recouvrir les moules en plâtre ou en gutta-percha, ce qui permet en outre de les séparer facilement.

On s'en sert également pour faire des creusets réfractaires, pour préserver de la rouille les objets en tôle et pour adoucir le frottement dans les engrenages.

## CHARBON DES CORNUES A GAZ.

545. La partie supérieure des cornues qui servent à la fabrication du gaz de l'éclairage, s'incruste de dépôts gris, brillants, durs, sonores et pesants, formés par de petites paillettes de charbon fortement agrégées les unes aux autres. Cette matière qui, outre les propriétés précédentes des métaux, possède encore celle de conduire très-bien la chaleur et l'électricité, résulte de la destruction par la chaleur rouge des carbures d'hydrogène que dégage la houille quand on la chauffe.

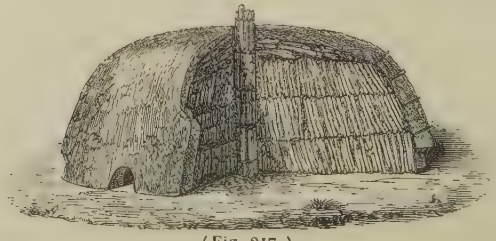
**Emplois.** — On utilise sa conductibilité dans la fabrication

des charbons qui servent de pôle dans la pile de Bunsen, son infusibilité et sa résistance aux divers agents chimiques pour en façonner des tubes et des creusets, et la chaleur considérable qu'il dégage dans sa combustion, pour obtenir des températures qu'on ne réaliserait pas avec le charbon de bois et même avec le coke; il faut attribuer cette haute température à sa grande densité. Il a l'avantage de ne fournir que des quantités de cendres insignifiantes.

## CHARBON DE BOIS.

**Fabrication.** — On l'obtient, soit en brûlant incomplétement le bois dans les forêts, soit en le distillant dans les fabriques de vinaigre de bois; 100 parties de bois séché à l'air renferment environ 1 p. de cendre, 37 p. de carbone et 62 p. d'hydrogène et d'oxygène se trouvant sensiblement dans le rapport où ils sont dans l'eau.

546. 1° **Procédé des meules ou des forêts.** — Le rendement en charbon n'est que de 17 à 18 0/0. On commence par disposer dans la forêt une aire bien plane. On place, debout au milieu, quelques longues bûches de bois, puis on entasse concentriquement d'autres bûches, en ayant soin que leur hauteur soit de moins en moins grande, de façon à obtenir une sorte de trônc de cône. Cette meule est recouverte de petites branches, de feuilles, et enfin d'un lit de gazon (*fig.* 217).



(Fig. 217.)

On retire quelques-unes des grandes bûches du milieu, et l'on jette du charbon embrasé dans la cheminée qui se trouve ainsi pratiquée au centre de la meule.

Les bûches voisines prennent feu : quand la combustion est bien déclarée on bouche la cheminée, puis on perce des ouvertures dans les couches supérieures du lit de gazon qui recouvre la meule. L'air pénètre par ces évents, brûle l'hydrogène et une partie du carbone seulement, parce qu'il n'est pas en quantité suffisante; le bois se *carbonise,* c'est-à-dire se détruit, et laisse un résidu noir de charbon qui a la forme primitive du bois. Quand la carbonisation est complète dans les régions supérieures (ce qu'on reconnaît à ce que la fumée devient claire), on bouche les évents et on en ouvre de nouveaux, à 20 ou 25 centimètres au-dessous, et ainsi de suite.

Quand la carbonisation s'est propagée jusqu'en bas, on laisse refroidir la masse, puis on enlève la terre et on sépare les fumerons.

547. 2° **Procédé de distillation.** — Le rendement en charbon est de 26 à 28 0/0. On chauffe le bois dans des cylindres en tôle où le charbon reste. Il se dégage de l'esprit de bois $C^2H^4O^2$, du vinaigre $C^4H^4O^4$, des goudrons, qu'on recueille dans des appareils convenables et des gaz carbonés et hydrogénés, très-combustibles, qu'on dirige dans le foyer pour économiser le combustible étranger. Pour que la fabrication soit continue, on retire au moyen d'une grue le cylindre, au moment où l'opération se termine, et on en place un autre dans le foyer incandescent. Ce charbon, produit à l'abri de l'air, est beaucoup plus combustible que le précédent, et il faut 10 à 12 parties de bois pour en carboniser 100 parties.

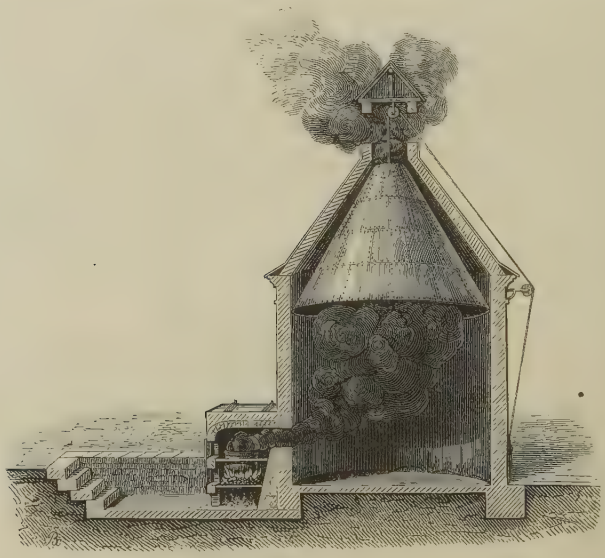
548. **Propriétés.** — Le charbon de bois renferme toujours une certaine quantité d'hydrogène et même d'oxygène qui accroissent sa combustibilité. Si le bois n'a pas été calciné suffisamment, il renferme des fumerons, c'est-à-dire des fragments ternes, qui, contenant encore du bois, fument en brûlant. Si le bois est compact, le charbon est lourd et brûle lentement. Si le bois est léger, comme les bois blancs, le charbon est léger et brûle rapidement. Le charbon de bois bien cuit est sonore, compact, dur, cassant; sa cassure est brillante. Un mètre cube ne pèse que 210 à 230 kilogrammes; mais quand il est réduit en poudre, sa densité est presque double de celle de l'eau. On le

vend à la mesure et non au poids; ce moyen est encore le meilleur, parce que le charbon est, en vertu de sa porosité, susceptible d'absorber beaucoup d'eau; il en prend 10 à 12 0/0 dans l'air.

## NOIR DE FUMÉE.

549. On l'obtient toutes les fois qu'un corps carburé brûle d'une façon incomplète. C'est lui qui, porté au rouge dans la flamme d'une bougie, lui donne les propriétés éclairantes; on rend sa présence évidente, en écrasant une flamme avec un corps froid et blanc comme une soucoupe de porcelaine.

On l'obtient avec de la résine, du goudron, ou toute autre substance très-carburée et à vil prix. Ces matières sont chauffées dans une chaudière; elles prennent feu (*fig.* 218). On fait rendre



(Fig. 218.)

les fumées dans une chambre dont le plafond est couvert intérieurement d'un cône mobile, percé en haut d'une ouverture.

qui fait l'office de cheminée. Quand on veut retirer le noir de fumée on fait descendre ce cône; le frottement qui a lieu contre les parois détache tout le noir qui s'y est fixé.

Le noir de fumée renferme au moins un cinquième de son poids de matières résineuses et salines. Quand on veut l'obtenir plus pur dans les laboratoires, on le calcine dans des creusets fermés.

**Emplois.** — Il sert surtout pour la fabrication de l'encre de Chine et de l'encre d'imprimerie.

## COKE.

550. C'est le produit de la distillation de la houille.

On opère cette distillation dans des cornues en fonte ou en terre, ou bien dans de grands fours.

D'ordinaire, on distille la houille pour la fabrication du gaz de l'éclairage (606), et le coke est le résidu de la calcination; 100 parties de houille fournissent 50 à 60 p. de coke. Il renferme $\frac{1}{8}$ de son poids de matières minérales.

On carbonise quelquefois la houille par un procédé analogue à celui qui fournit le charbon de bois dans les forêts.

**Propriétés.** — Sa couleur est grise, son éclat demi-métallique. Il attire l'humidité de l'air : un mètre cube de coke pèse 400 à 430 kilogrammes.

Placé dans l'air saturé d'humidité, il n'en absorbe que 2 à 3 pour cent, mais plongé dans l'eau, il peut en prendre jusqu'à 50 pour cent. Il laisse en brûlant 10 à 15 0/0 de cendres.

**Emplois.** — C'est, industriellement parlant, le meilleur combustible; il peut évaporer 74 fois son poids d'eau. Le coke léger, obtenu dans les cornues où l'on fabrique le gaz de l'éclairage, sert pour le chauffage domestique.

Le coke plus dense, obtenu dans les fours, est employé dans l'industrie et pour le chauffage des locomotives.

Le coke est bien moins combustible que le charbon de bois, ce qui tient à sa plus grande densité; il ne brûle qu'en grandes masses et sous l'influence d'un bon tirage. Dès que le tirage ou la masse diminue, il s'éteint.

## NOIR ANIMAL.

551. On l'obtient par la calcination des os en vases clos.

Les os sont placés dans des pots en terre superposés. Le fond de chacun bouche celui qui est au-dessous de lui et le plus inférieur repose sur le foyer.

Il se dégage, dans cette calcination, des gaz qui prennent feu. La chaleur produite échauffe les vases supérieurs et diminue la proportion de combustible étranger nécessaire à l'opération.

Le noir animal n'est pas, à beaucoup près, du charbon pur. Il ne renferme environ que le neuvième de son poids de carbone, le reste est formé principalement de carbonate et de phosphate de chaux. Sa porosité en fait le corps désinfectant et décolorant par excellence.

552. **Propriétés générales du carbone.** — Toute matière, animale ou végétale, fournit, par une combustion imparfaite, un charbon plus ou moins semblable aux précédents.

Les charbons amorphes sont moins denses et plus combustibles que les charbons cristallisés.

On peut diviser les charbons amorphes en trois classes :

1° Si la matière organique est fusible, comme du sucre, le charbon sera boursouflé, spongieux, luisant.

2° Si la matière est infusible et fixe, comme un os ou du bois, le charbon sera terne et conservera sa forme.

3° Si la matière est volatile et très-carburée, comme une essence, le charbon sera léger, à l'état de noir de fumée.

La densité des charbons croît avec la température de calcination.

La conductibilité pour la chaleur et pour l'électricité croît aussi avec la température, mais c'est surtout avec la durée de la calcination. Le charbon de bois ordinaire conduit mal l'électricité, tandis que la braise des boulangers, qui est du charbon de bois longtemps chauffé, est employée au pied des paratonnerres pour faciliter l'écoulement du fluide électrique dans le

sol. Tous les charbons artificiels conducteurs sont obtenus par une calcination continue.

Nous avons vu que les variétés de charbon, conductrices de l'électricité, étaient utilisées dans la construction des piles de Bunsen; on s'en sert aussi pour réaliser les phénomènes lumineux et calorifiques que peut fournir le courant électrique.

L'opération s'exécute dans un vase en verre nommé l'œuf électrique. Les deux pôles d'une puissante pile se terminent par un morceau de charbon de bois, fortement calciné, taillé en pointes ou par une baguette de charbon de cornue. On rapproche ces charbons, jusqu'à ce que l'étincelle jaillisse de l'un sur l'autre. Il en résulte un arc lumineux, qu'on nomme l'*arc voltaïque*, dont l'éclat est tellement vif qu'on ne peut le supporter que quelques instants. Le mieux est de se servir de lunettes bleues quand on est obligé de fixer cette lumière, qui ne le cède qu'à celle du soleil.

Le charbon, qui forme le pôle négatif, se creuse, tandis que l'autre s'allonge. Cet effet provient d'un transport d'une partie du charbon du pôle négatif au pôle positif.

Si l'on opère dans l'air, le charbon s'oxyde peu à peu, et il faut que l'appareil soit muni d'un régulateur qui tienne sans cesse les pôles à une distance convenable. Quelquefois on fait le vide dans l'œuf électrique, en raison de cette circonstance.

On a tenté maintes fois de se servir de la lumière électrique pour l'éclairage; mais on a dû y renoncer parce qu'elle varie d'intensité, parce qu'elle présente des scintillements et un éclat fatigants, et surtout parce qu'elle est au moins quatre fois plus coûteuse que la lumière du gaz.

Le carbone est infusible et fixe dans les fourneaux de l'industrie et des laboratoires. M. Despretz est parvenu à en fondre et à en volatiliser de minimes quantités dans l'œuf électrique, au moyen de la chaleur produite par 800 éléments de Bunsen.

553. **Pouvoir absorbant du charbon.** — La propriété la plus remarquable des charbons amorphes est le pouvoir ab-

sorbant dont certaines variétés jouissent à un haut degré. On l'utilise pour la décoloration et la désinfection.

Cette propriété est due à la porosité. Le noir animal, qui est le plus poreux des charbons, est celui qui produit les absorptions les plus grandes. Le charbon de bois, la braise, le noir de fumée viennent ensuite, et enfin le coke, dont la porosité est très-faible, en est à peine doué. D'après Mitscherlich, le diamètre des pores du charbon de bois est environ d'un centième de millimètre, et il a calculé que la surface totale des cellules, dans un morceau de charbon de bois pesant 0gr.956, est voisine de 8 mètres carrés.

Le charbon poreux absorbe les gaz : de là son emploi pour la désinfection. Il absorbe les matières colorantes : de là son emploi pour la décoloration. Il absorbe un grand nombre d'autres corps : ainsi il enlève à l'eau l'iode, la chaux, l'acide tannique, l'acétate de plomb, la plupart des sels métalliques, le sulfate de quinine, les matières amères; c'est pourquoi l'on doit éviter l'emploi du charbon pour décolorer les liqueurs dans les analyses et dans les recherches médico-légales.

Si l'absorption est due à la porosité du charbon, ce corps ne doit pas être le seul qui jouisse de cette propriété; en effet, le soufre, le fer pulvérulent, l'arsenic, et un très-grand nombre de corps composés, l'alumine, le sesquioxyde de fer, le sulfure de plomb, etc., sont sensiblement décolorants.

Un corps peut absorber une certaine matière et n'avoir pas de tendance à en absorber une autre.

Les corps absorbés par le charbon ne s'y combinent pas en général. Ils se fixent dans ses pores comme les matières colorantes se fixent sur les tissus.

Il est facile de les retirer en soumettant le charbon à l'action d'un liquide bouillant doué de la faculté de les dissoudre. Si l'on jette sur du noir animal qui a absorbé la matière colorante de tournesol, ou celle du campêche, une solution faible et bouillante d'ammoniaque, ou de carbonate de soude, la liqueur s'écoule colorée à travers le filtre sur lequel est le charbon.

Si l'on rapproche l'un de l'autre deux charbons qui ont absorbé l'un du gaz chlorhydrique, l'autre du gaz ammoniac, il se produit aussitôt des fumées blanches de sel ammoniac qui prouvent que les deux gaz existent à l'état de liberté. D'ailleurs, ces charbons placés dans le vide, laissent dégager les gaz qu'ils contiennent.

Si l'on place pendant quelques instants une gravure sur l'ouverture d'un vase au fond duquel on a mis de l'iode, ce métalloïde se porte sur le charbon et non sur le papier blanc. Si l'on applique la gravure sur une feuille de papier amidonné, les traits apparaissent en bleu; ce qui montre que l'iode était libre, car nous avons vu que l'iode combiné n'agit pas sur l'amidon.

Dans certains cas cependant, le corps poreux intervient pour produire des réactions : ainsi, quand on introduit dans de l'oxygène un charbon saturé de gaz sulfhydrique, il se produit une détonation dué à la formation instantanée d'eau et d'acide sulfureux. Des dissolutions d'acétate ou d'azotate de plomb, soumises à l'action du charbon, contiennent, au bout d'un certain temps, de l'acide acétique et de l'acide azotique libres.

En résumé, le charbon possède la faculté d'absorption très-développée, mais il a peu d'aptitude à déterminer par sa présence des réactions chimiques; le platine jouit, au contraire, de cette dernière propriété au suprême degré, tandis qu'il n'est doué que d'un pouvoir absorbant peu considérable.

On obtient un produit doué de ces deux propriétés en calcinant du charbon qui a été plongé, pendant dix à quinze minutes, dans une solution chaude de bichlorure de platine; on le nomme *charbon platiné.*

554. 1° **Absorption des gaz.** — Pour constater cette absorption, on plonge un charbon de bois incandescent dans la cuve à mercure, et on le fait passer immédiatement dans le gaz. Le volume absorbé varie avec la nature du gaz; en général, il est d'autant mieux absorbé qu'il est plus soluble dans l'eau.

1 volume de charbon de bois absorbe :

| | | |
|---|---|---|
| 90 | » | de gaz ammoniac. |
| 85 | » | d'acide chlorhydrique. |
| 65 | » | d'acide sulfureux. |
| 55 | » | d'acide sulfhydrique. |
| 40 | » | de protoxyde d'azote. |
| 35 | » | d'acide carbonique. |
| 9.25 | » | d'oxygène. |
| 7.50 | » | d'azote. |
| 1.75 | » | d'hydrogène (de Saussure). |

Il n'y a pas de proportionnalité entre la solubilité de ces gaz et leur absorption. Il résulte même d'expériences récentes de MM. Favre et Silbermann, que l'acide sulfureux est plus absorbé que l'acide chlorhydrique.

Ces savants ont remarqué que le coefficient d'absorption varie avec les essences de bois, avec les échantillons d'une même essence, etc.

Il se produit un dégagement de chaleur dans cette absorption; MM. Favre et Silbermann ont reconnu que l'élévation de la température, produite par l'absorption du gaz, est plus grande que celle qui provient de la liquéfaction des mêmes gaz :

| | chaleur de liquéfaction. | chaleur d'absorption. |
|---|---|---|
| Acide sulfureux. . . . | 86.3 calories. | . . . 150.1 calories. |
| Protoxyde d'azote. . . | 100.6 » | . . 148.3 » |

555. 2° **Désinfection.** — C'est un chimiste russe, nommé Lowist, qui, le premier, a appliqué le charbon à la désinfection.

On utilise principalement cette propriété pour la purification des eaux (167). Si l'on agite dans un flacon une dissolution d'acide sulfhydrique avec du charbon de bois pulvérisé ou avec du noir animal en poudre ou en grains, la désinfection a lieu au bout de quelques instants.

556. 3° **Décoloration.** — Le noir animal est exclusivement employé à cet usage. La décoloration des jus sucrés en consomme d'énormes quantités.

Lorsque le noir a servi pendant quelque temps à la décoloration, il perd sa faculté absorbante; on la lui restitue en le soumettant à une calcination en vases clos : c'est la *revivification* du noir. Cette opération se fait quelquefois aujourd'hui en dirigeant de la vapeur d'eau dans des cylindres en fonte, chauffés au rouge, où l'on place le noir.

Le noir peut être revivifié vingt à vingt-cinq fois. La perte est de 4 à 5 p. 100 à chaque opération.

Le noir, après ces revivifications successives, constitue un excellent engrais, en raison des phosphates, de la chaux et des matières organiques qu'il contient.

557. **Propriétés chimiques. Action de l'oxygène.** — Le charbon brûle dans l'air, ou mieux dans l'oxygène; il fournit de l'oxyde de carbone, si le carbone est en excès; de l'acide carbonique, si l'oxygène domine. Le plus souvent, on obtient ces deux gaz à la fois : 6 grammes de charbon pur dégagent 22 grammes d'acide carbonique.

La combustibilité des charbons est d'autant plus faible qu'ils sont plus denses.

La combustibilité est diminuée par la conductibilité du charbon pour la chaleur, parce que la chaleur se répand dans toute la masse, et qu'aucun point ne se trouve à une température suffisante pour que la combustion puisse continuer.

Il résulte de cette double propriété que la combustibilité doit décroître avec la température de la calcination.

En carbonisant du linge à une température peu élevée, on obtient un charbon qui prend feu comme de l'amadou; ce charbon est très-léger. On prépare pour la fabrication de la poudre un charbon très-léger, en calcinant vers 400° des bois légers, tels que le fusain, le bourdaine.

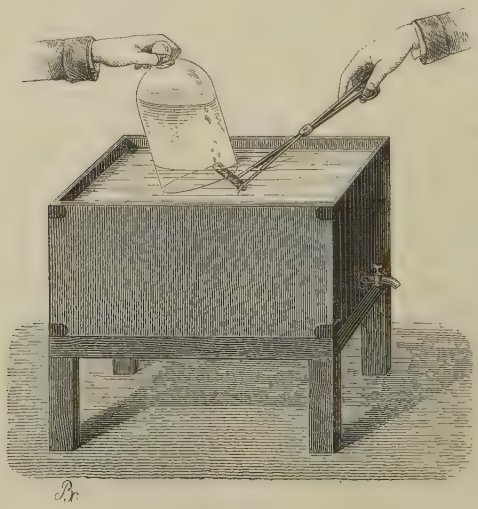
Le charbon de bois s'allume mieux et ne s'éteint pas aussi facilement que le coke. Il en est de même du coke comparé au charbon des cornues à gaz.

Diverses circonstances peuvent influer aussi sur la combustibilité. Le charbon de bois obtenu dans des cylindres à l'abri de l'air est beaucoup plus combustible que le charbon obtenu dans des meules. Les charbons dans lesquels existent des canaux sont plus combustibles que les autres, parce que l'air est appelé dans ces canaux.

Inversement, une fois que le charbon est assez allumé pour brûler, la chaleur de combustion croît avec la densité : ainsi M. Deville a réalisé avec le charbon des cornues, qui est plus dense que le coke, des températures qu'il n'aurait pas obtenues avec le charbon de bois ou même avec le coke. Ce fait s'explique très-facilement, car, sous le même volume, il y a plus de principe combustible.

558. **Action des autres corps.** — La vapeur de soufre, dirigée sur du charbon rouge (617), fournit du sulfure de carbone.

L'eau est décomposée quand elle passe en vapeur sur du charbon rouge, ou même si l'on plonge des charbons allumés dans de l'eau (*fig.* 219).



(Fig. 219.

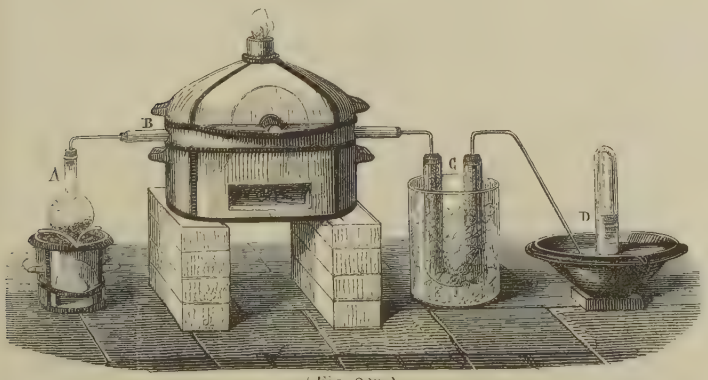
Dans ce dernier cas, on obtient des mélanges variables. M. Bunsen a trouvé à l'un d'eux la composition suivante :

| | |
|---|---|
| Hydrogène. . . . . | 56.03 |
| Acide carbonique. . . . . | 14.65 |
| Oxyde de carbone. . . . . | 29.15 |
| Hydrogène carboné. . . . | 0.17 |
| | 100.00 |

Tous les oxydes métalliques, sauf ceux des métaux alcalino-terreux et terreux, sont décomposés par le charbon et ramenés à l'état métallique.

559. **Équivalent du carbone.** — On a choisi 6 pour équivalent du carbone, parce que c'est la quantité de carbone qui entre dans le poids 22, équivalent de l'acide carbonique (97).

Voir (248) l'action de l'ammoniaque (*fig.* 220).




(Fig. 220.)

A. Ballon producteur de gaz ammoniac sec.

B. Tube en porcelaine.

C. Tube en U refrodi dans un mélange de glace et de sel.

D. Vase où l'on recueille l'hydrogène.

**Usages.** — Le charbon sert presque exclusivement à produire de la chaleur; on l'utilise dans les laboratoires et dans les arts métallurgiques pour *réduire* les composés oxygénés, en général, et surtout les oxydes métalliques.

# COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU CARBONE.

Il existe plusieurs combinaisons oxygénées du carbone :

L'oxyde de carbone. . . . $CO$,
L'acide carbonique. . . . $CO^2$,
L'acide oxalique. . . . . $C^2O^3, HO$,
L'acide mésoxalique. . . $C^3O^4$,
L'acide rhodizonique. . . $C^7O^7, 3HO$,
L'acide croconique. . . . $C^5O^4, HO$,
L'acide mellitique, . . . . $C^4O^3, HO$.

Nous n'examinerons ici que l'oxyde de carbone $CO$ et l'acide carbonique $CO^2$. L'étude de ce dernier nous occupera d'abord, parce qu'elle éclairera plusieurs points de l'histoire de l'oxyde de carbone.

## ACIDE CARBONIQUE.

Synonymes : Air crayeux, air fixe.

$CO^2 = 22$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C$ = | 27.27 | — 6 — | 75 | 1 |
| $O^2$ = | 72.73 | — 16 — | 200 | 2 |
| $CO^2$ = | 100.00 | 22 | 275 | 2. |

560. **Historique.** — Ce gaz est le premier qui ait été distingué de l'air atmosphérique. Paracelse et Vanhelmont l'obtinrent par la calcination de la craie ou des pierres à chaux : de là le nom d'air crayeux sous lequel il fut connu dans l'origine.

Au dix-huitième siècle, Black montra que ce gaz neutralise les propriétés de la chaux, que la partie alcaline de la craie reste après la calcination, que cette chaux peut de nouveau refixer l'acide crayeux, et qu'on chasse cet acide de la craie en la soumettant à l'action d'un acide.

Black fit voir aussi que ce corps s'unissait aux alcalis, les neutralisait, leur donnait la propriété de faire effervescence avec les acides, de cristalliser, et que les alcalis dépouillés de

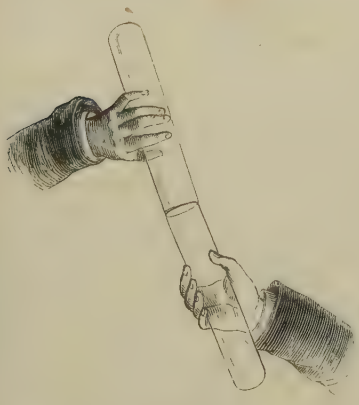
ce principe devenaient caustiques. Il désigna cet acide sous le nom d'air fixe. Macbride étendit ces idées et prouva que cet acide était le même que celui qui se dégage pendant la fermentation des matières organiques.

Priestley fit connaître ses propriétés principales; Lavoisier démontra par la synthèse qu'il renferme du carbone et de l'oxygène, et établit à peu près sa composition; Berzélius, puis MM. Dumas et Stas, reprirent l'étude de ce dernier point, et, grâce au travail de ces deux derniers savants, la composition de l'acide carbonique et, par suite, l'équivalent du carbone sont irrévocablement fixés.

**Propriétés physiques.** — C'est un gaz incolore, sans odeur, doué d'une saveur aigrelette qu'il communique à l'eau dans laquelle il est dissous. On ressent une sensation de chaleur et un picotement très-vif à la peau, quand on est placé dans de l'air qui en est fortement chargé, comme on l'est aux bains du mont Dore, de Mariendal, de Carlsbad.

561. **Densité.** — Sa densité est considérable : elle est représentée par le nombre 1,529; ce qui donne $1^{gr}$, 977 pour le poids du litre.

Cette grande densité est mise en évidence par les expériences suivantes :



(Fig. 221.

1° On éteint une bougie en versant sur elle de l'acide carbonique.

2° Si l'on applique une éprouvette pleine d'air contre l'ouverture d'une éprouvette pleine d'acide carbonique, tournée vers le bas (*fig.* 221), il passe immédiatement beaucoup d'acide carbonique dans la première, car une bougie allumée s'y éteint presque aussitôt.

3° Si l'on fait tomber des bulles de savon dans un vase large plein d'acide carbonique,

elles rebondissent au moment où elles arrivent de l'air dans les premières couches d'acide carbonique, et elles y restent suspendues jusqu'à ce qu'elles se déchirent.

4° Si l'on fait pénétrer lentement, jusqu'au milieu d'une large éprouvette, un flacon d'un diamètre à peine plus faible que le diamètre intérieur de l'éprouvette, on chasse l'acide carbonique de la moitié supérieure de l'éprouvette et on laisse l'acide carbonique dans l'autre moitié. L'acide carbonique s'y maintient, car si l'on fait descendre dans l'éprouvette deux bougies placées sur un même fil de fer, la bougie supérieure continue à brûler et l'autre s'éteint.

Cette dernière expérience rend compte de ce qui se passe dans la grotte du Chien, près de Naples, où se dégage sans cesse de l'acide carbonique.

L'homme n'y éprouve aucun malaise, tandis qu'un animal de petite taille, comme le chien, y est rapidement asphyxié, parce que le gaz carbonique se maintient dans les couches inférieures, puis s'écoule par l'ouverture de la grotte.

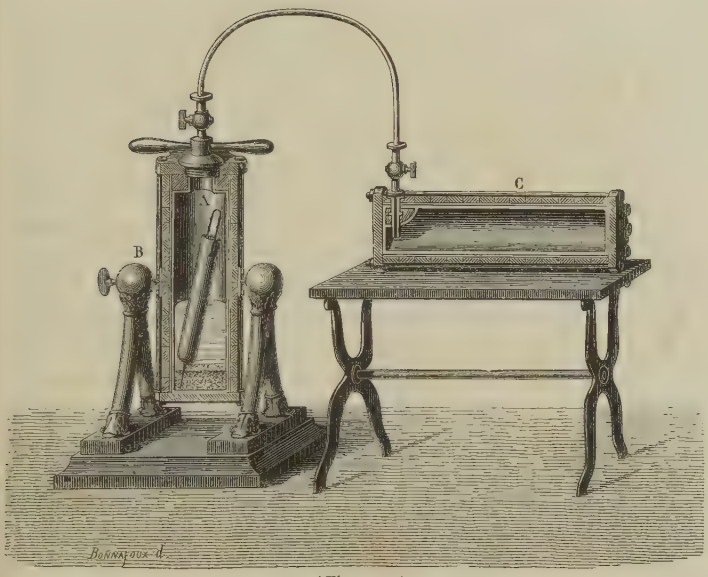
562. **Liquéfaction, solidification.** — L'acide carbonique se contracte par la pression, plus que la loi de Mariotte ne l'exige.

D'après M. Faraday, l'acide carbonique se liquéfie,

| | | | |
|---|---|---|---|
| à 0° | sous une pression de | 38 | atm. |
| à 15° | — | 50 | » |
| à 30° | — | 73 | » |

M. Thilorier est parvenu à opérer cette liquéfaction sur une grande échelle, et même à solidifier l'acide carbonique, au moyen du froid considérable que l'acide carbonique liquide produit en se vaporisant à l'air sous la pression ordinaire. Il opérait dans des vases en fonte; une explosion terrible ayant coûté la vie à son préparateur, à l'École de pharmacie de Paris, on se sert aujourd'hui d'un appareil, imaginé par M. Donny, qui est formé de trois métaux superposés. Le vase intérieur est en plomb, il est recouvert de cuivre rouge, et cette double enveloppe est renforcée par des cercles en fer forgé.

L'appareil se compose d'un générateur et d'un récipient (*fig.* 222).




(Fig. 222.)

Le générateur est suspendu sur deux pointes d'un support en fonte B, et peut osciller et tourner entièrement autour de l'axe horizontal mené par ces pointes.

On commence par y introduire 1800$^{gr}$ de bicarbonate de soude et 4 litres $\frac{1}{2}$ d'eau chauffée vers 40°, puis on y place un tube en cuivre contenant 1 kilogramme d'acide sulfurique concentré. On ferme cet appareil avec un bouchon à vis, on l'incline de façon à lui faire dépasser l'horizontale, afin de faire écouler l'acide sulfurique sur le carbonate, et on le fait tourner une ou deux fois sur lui même pour mélanger les trois substances :

$$2\,(Na\,O\,H\,O, 2\,C\,O^2) + C^8\,H^5\,O^{10}, 2\,HO = 2\,Na\,O, C^8\,H^5\,O^{10} + 4\,C\,O^2 + 4\,H\,O.$$

On met en communication le générateur et le récipient par un tube en cuivre, et l'on ouvre les robinets après une dizaine de minutes de contact.

Une distillation très-rapide se déclare, en raison de la différence de pression; et comme la quantité d'acide carbonique,

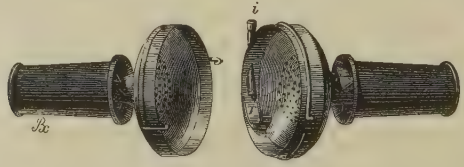
formée par 1800$^{gr}$ de bicarbonate de soude, dans cet espace, produit une pression plus considérable que celle que nous avons indiquée plus haut, une certaine quantité d'acide carbonique se liquéfie dans le récipient, qui est à une température plus basse que le générateur.

On vide les matières qui restent dans ce vase et l'on recommence une deuxième opération; la distillation a lieu du générateur au récipient, par suite de la différence de température à laquelle sont soumis les vases. Si, pour fixer les idées, nous supposons que celle du premier soit de 30°, que celle du second soit de 15°, la distillation aura lieu en raison d'une pression de 23 atmosphères, puisque la pression sera de 73 atmosphères dans le générateur et de 50 atmosphères dans le récipient.

Après 5 ou 6 opérations, on obtient environ 2 litres d'acide carbonique liquide dans le récipient.

Si l'on ouvre le robinet du récipient, l'acide carbonique liquide est projeté avec une grande violence hors du vase, et quand il arrive sous la pression simple de l'atmosphère il prend l'état gazeux. Il résulte de ce changement d'état un refroidissement tellement intense qu'une partie notable de l'acide carbonique se solidifie sous forme d'une fumée blanche.

Pour condenser cette neige d'acide carbonique, on fait passer le jet dans une boîte en laiton très-mince, composée de deux parties, s'emboîtant l'une dans l'autre, qu'on peut réunir et séparer facilement (*fig.* 223). Le gaz arrive par l'ouver-




(Fig. 223.)

ture $i$, s'élance dans la boîte tangentiellement à son contour, et rencontre une petite languette $r$ qui brise le courant; une partie du gaz se solidifie et le reste s'échappe par les ouvertures ménagées dans les poignées de la boîte.

Cette masse neigeuse s'évapore à peine, en raison de sa mauvaise conductibilité. Placée sur la main, elle n'y produit pas une sensation de froid très-considérable, parce qu'il se dégage sans cesse de l'acide carbonique gazeux qui empêche le contact; mais on éprouve une sensation douloureuse, semblable à celle d'une brûlure, si l'on comprime ces flocons sur la peau.

Quand on mêle cette matière avec un liquide, comme l'éther, qui la délaye sans se combiner avec elle, le contact s'établit, la conductibilté s'accroît, et l'on obtient un mélange frigorifique au moyen duquel on congèle immédiatement l'eau, le mercure, l'acide sulfureux. Tous les gaz, à l'exception de l'oxygène, de l'hydrogène et de l'azote parmi les corps simples, du bioxyde d'azote, de l'oxyde de carbone et du gaz des marais, parmi les gaz composés qui font partie de cette étude, ont pu être liquéfiés par cet agent de réfrigération, qui abaisse la température à — 90° et même à — 110°, quand on place le mélange sous le récipient de la machine pneumatique.

L'acide carbonique se solidifie lui-même, lorsqu'on le fait arriver dans un tube refroidi par l'acide carbonique et l'éther. Il ne se présente pas, dans cette circonstance, en flocons blancs, comme lorsque la solidification a lieu d'une façon brusque; il forme une masse incolore, semblable à la glace. L'eau nous offre le même phénomène : quand elle est congelée brusquement, elle se présente en flocons opaques; quand elle passe lentement de l'état liquide à l'état solide, elle constitue des masses incolores et transparentes comme le verre. L'acide carbonique solide fond à — 65°.

L'acide carbonique liquide possède une dilatabilité considérable, et son coefficient de dilatation est supérieur à celui du gaz carbonique; en effet sa densité est,

0,923 à 0°,
et 0,648 à 30°,

ce qui revient à dire que son volume augmente dans le rapport de 10 à 14, quand la température s'élève de 0° à 30°. Cette

grande dilatabilité n'est pas particulière à l'acide carbonique; elle appartient à tous les corps qui ne sont maintenus liquides qu'à la faveur d'une pression très-forte.

563. **Solubilité.** — L'eau dissout environ son volume d'acide carbonique; c'est pourquoi l'on doit toujours cet acide recueillir sur le mercure, quand on exécute une analyse. Lorsque la pression augmente, l'acide carbonique se contracte et la proportion dissoute croît; si l'acide carbonique suivait exactement la loi de Mariotte, il y aurait, sous une pression de six atmosphères, un poids d'acide carbonique dissous six fois plus grand qu'à la pression ordinaire.

La mousse qui se produit lorsqu'on débouche une bouteille d'eau de Seltz, de vin de Champagne, de limonade, est due au départ de l'acide carbonique dissous à la faveur de la pression à laquelle il était soumis. Ces liquides, abandonnés à l'air un temps suffisant, n'en retiennent plus que de très-petites quantités. En effet, supposons que l'air atmosphérique renferme $\frac{4}{10.000}$ d'acide carbonique, ce gaz exercera sur le liquide une pression qui sera les $\frac{4}{10.000}$ de celle qu'il exercerait, s'il était à la pression normale, c'est-à-dire il exercera une pression 2500 fois moindre. Dès lors, un litre d'eau dissoudra un litre d'acide carbonique dont le poids sera le poids du litre d'acide carbonique divisé par 2500, or :

$$\frac{1^{g}.977}{2500} = 0^{g},00079.$$

Cependant, une certaine inertie moléculaire retient dissoute une quantité d'acide carbonique plus grande que la théorie ne l'indique; on en a la preuve en agitant de l'eau de Seltz avec un corps rugueux, du pain, du biscuit, etc., car du gaz se dégage en abondance.

264. **Action de la chaleur.** — M. H. Sainte-Claire Deville vient d'effectuer la décomposition de l'acide carbonique par la chaleur.

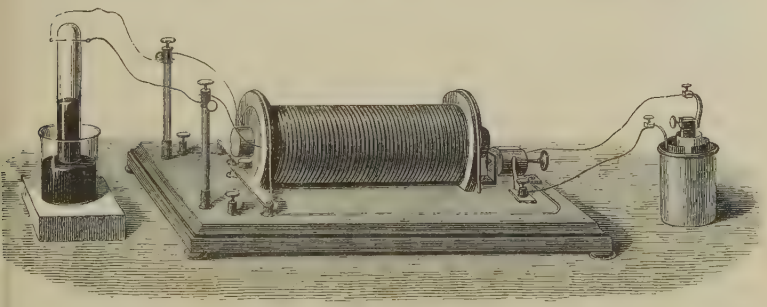
Pour répéter cette expérience, on prend un tube de porcelaine dans lequel on en fait entrer un autre plus étroit, préalablement rempli de fragments de porcelaine. On entoure cet

appareil d'un tube en fer luté avec de l'argile, et on le chauffe vers 1300°.

On dirige dans cet appareil un courant d'acide carbonique pur, et l'on recueille les gaz sur une petite cuve en porcelaine contenant une solution de potasse, dans un tube renfermant également de la potasse. L'acide carbonique est retenu par l'alcali; le gaz non absorbé est un mélange de deux volumes d'oxyde de carbone et d'un volume d'oxygène.

La quantité d'acide carbonique non décomposé est considérable, par rapport à la portion qui est réduite en ses éléments; M. Deville a proposé d'appeler *dissociation* cette décomposition des composés par la chaleur, toutes les fois qu'elle se produit partiellement et à une température inférieure à celle qui correspond à la destruction *absolue* du composé, ou plutôt à sa réduction *complète* en ses éléments.

565. **Action des étincelles électriques.** — Elles opèrent partiellement la décomposition de l'acide carbonique en oxyde de carbone et en oxygène (*fig.* 224); l'action ne peut pas se



(Fig. 224.)

compléter, car l'oxyde de carbone et l'oxygène s'unissent sous l'influence de l'étincelle électrique.

566. **Action des principaux corps.** — L'acide carbonique n'est pas attaqué par l'oxygène; il éteint les corps en combustion, comme l'azote.

Les corps avides d'oxygène le détruisent; si l'on fait passer des volumes égaux d'hydrogène et d'acide carbonique à travers

un tube porté au rouge, on obtient de l'oxyde de carbone et de la vapeur d'eau :

$$CO^2 + H = CO + HO.$$

Il est également ramené à l'état d'oxyde de carbone, par le charbon porté à la température du rouge (585) :

$$CO^2 + C = 2\,CO.$$

Le phosphore, le silicium, le bore, se comportent de la même façon. L'action est plus profonde, si l'on emploie un carbonate; le phosphore et le silicium, chauffés au rouge avec le carbonate de soude, donnent du carbone et du phosphate, ou du silicate de soude.

Les métaux des premières sections ramènent l'acide carbonique à l'état d'oxyde de carbone.

Les hydracides sont sans action sur lui.

567. **Acidité.** — C'est un acide faible qui, dans les conditions ordinaires, ne communique à la teinture de tournesol que la couleur rouge vineux; mais si l'on foule de l'acide carbonique dans de la teinture de tournesol, sous une pression de 2 atmosphères, on obtient la couleur rouge pelure d'oignon (Malaguti).

Il ne forme le plus souvent avec les bases qu'une seule classe de sels dont la formule générale est $MO, CO^2$. Ce sont les sels neutres (85).

Les alcalis et les oxydes alcalino-terreux donnent naissance à des bicarbonates $MOHO, 2\,CO^2$. L'acide carbonique est donc un acide bibasique, comme l'acide sulfureux, l'acide sulfurique, l'acide pyrophosphorique (312).

568. **Propriétés caractéristiques.** — Il éteint les corps en combustion et il trouble l'eau de chaux : ce dernier caractère le distingue de l'azote.

569. Ce n'est pas un gaz délétère; seulement il n'entretient pas la respiration, parce qu'il prive du contact de l'oxygène de l'air.

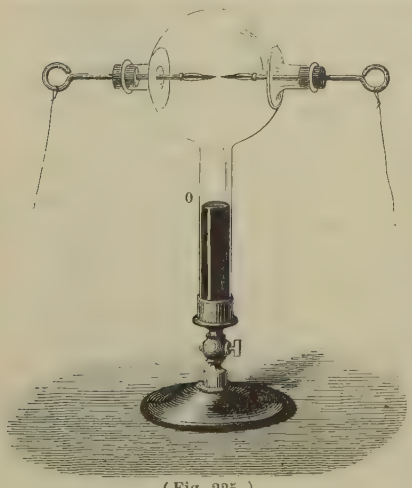
C'est le produit de la respiration des animaux. L'air ne devient irrespirable que lorsqu'il contient plus de 30 pour cent de cet acide. L'oxyde de carbone est beaucoup plus dangereux

que lui. Néanmoins, l'acide carbonique cause quelquefois des asphyxies parce qu'il s'accumule, en raison de sa grande densité, dans les égouts, dans les caves, dans les celliers où l'on fait le vin, etc.

Quand on pénètre dans des localités où l'on soupçonne la présence de ce gaz, il faut se faire précéder d'une bougie allumée et rétrograder si la bougie s'éteint. La bougie cesse de brûler dans de l'air contenant une proportion d'acide carbonique insuffisante pour produire l'asphyxie.

On assainit les atmosphères viciées par l'acide carbonique au moyen des alcalis. Si l'on emploie l'ammoniaque, l'action sera rapide, par suite de son état gazeux; mais l'excès d'ammoniaque pouvant être nuisible, on préfère recourir à un alcali fixe, dont l'action plus lente est tout aussi efficace. On emploie la potasse, la soude en dissolution, la chaux éteinte ou un mélange de sulfate de soude et de chaux éteinte à équivalents égaux.

L'acide carbonique paraît donner naissance à des phénomènes d'anesthésie analogues à ceux qu'on utilise si fréquemment aujourd'hui avec l'éther ou le chloroforme. Le chien qui sert à faire l'expérience dans la grotte de Pouzzoles n'est pas tué d'ordinaire par l'acide carbonique, il revient à la vie quelque temps après qu'on l'a retiré.



(Fig. 225.)

570. **Composition.** — Lavoisier l'a déterminée en brûlant du charbon dans l'oxygène. On peut opérer cette synthèse dans un ballon à deux tubulures latérales, rempli d'oxygène sec; on engage dans ces ouvertures deux tiges de laiton terminées par des porte-crayons dans lesquels on pince des baguettes de charbon (*fig.* 225).

On enflamme ces charbons à l'aide du courant électrique et l'on continue l'opération pendant quelque temps. Quand l'appareil est refroidi on trouve que le volume d'acide carbonique est sensiblement égal au volume d'oxygène employé; il le serait d'une façon précise, si l'acide carbonique suivait parfaitement la loi de Mariotte.

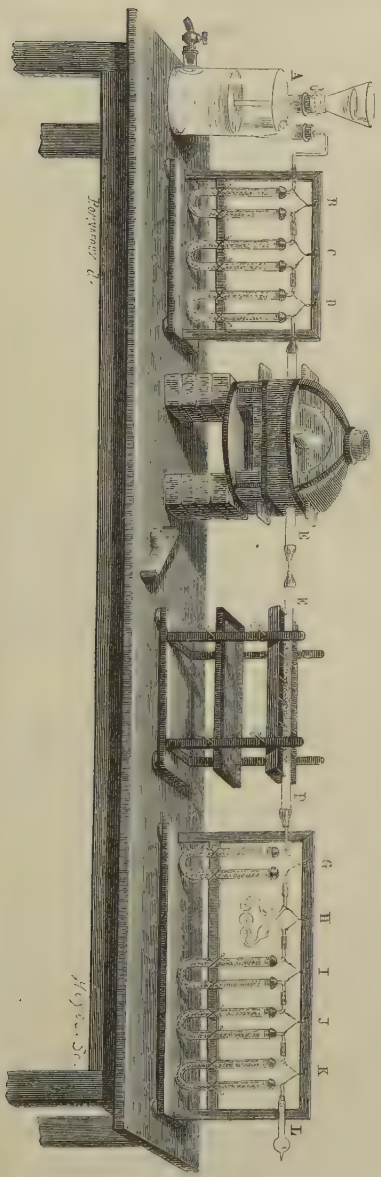
| | |
|---|---|
| Si l'on retranche de la densité de l'acide carbonique. | 1.529 |
| la densité de l'oxygène..... | 1.105 |
| on obtient le nombre..... | 0.424 |

Le charbon doit être employé en excès; sans cette précaution, l'on verrait le volume augmenter si l'on prolongeait la durée de l'expérience, parce que l'acide carbonique se changerait en oxyde de carbone, et que cette transformation s'accompagne d'un doublement dans le volume du gaz.

La détermination précise de la composition de l'acide carbonique et, par suite, de l'équivalent du carbone présentait un immense intérêt, car le carbone fait partie de toutes les matières organiques, et l'on ne pouvait pas arriver à établir leur composition si l'on n'était pas fixé sur l'équivalent du carbone comme on l'était sur ceux de l'oxygène, de l'hydrogène et de l'azote. Il était impossible d'avoir une confiance absolue dans le procédé précédent, tant parce que l'acide carbonique ne suit pas rigoureusement la loi de Mariotte ou qu'il peut se former de l'oxyde de carbone, que par cette autre raison que ce procédé repose sur des mesures de volumes.

M. Dumas, qui avait déterminé l'équivalent de l'azote par la combustion de l'ammoniaque, entreprit, en commun avec M. Stas, la solution de cette importante question, et le procédé qu'ils ont mis en œuvre est le suivant.

* 571. **Procédé Dumas et Stas pour la synthèse de l'acide carbonique.** — *Principe.* On pèse un poids déterminé de charbon dans une nacelle de platine; on le chauffe au rouge dans un tube de porcelaine, sous l'influence d'un courant d'oxygène pur et sec; on débarrasse l'acide carbonique formé des traces d'oxyde de carbone qu'il peut contenir, en le forçant à traverser un tube renfermant de l'oxyde de cuivre chauffé au rouge, et l'on



(Fig. 226.)

recueille l'acide carbonique dans des tubes pesés contenant de la potasse l'augmentation de leur poids donne la quantité d'acide carbonique provenant de la combustion du poids de charbon brûlé. Les auteurs ont opéré sur du diamant, sur du charbon de sucre, etc., c'est-à-dire sur les variétés de charbon les plus pures; cependant comme ces matières renferment le plus souvent quelques substances étrangères, ils avaient soin de peser la nacelle après l'expérience; de cette façon ils défalquaient du poids total mis dans la nacelle, le poids des cendres qui restaient. MM. Dumas et Stas ont trouvé que 1 gr de carbone fournit, en brûlant, 3 gr 6666 d'acide carbonique (*fig.* 226) :

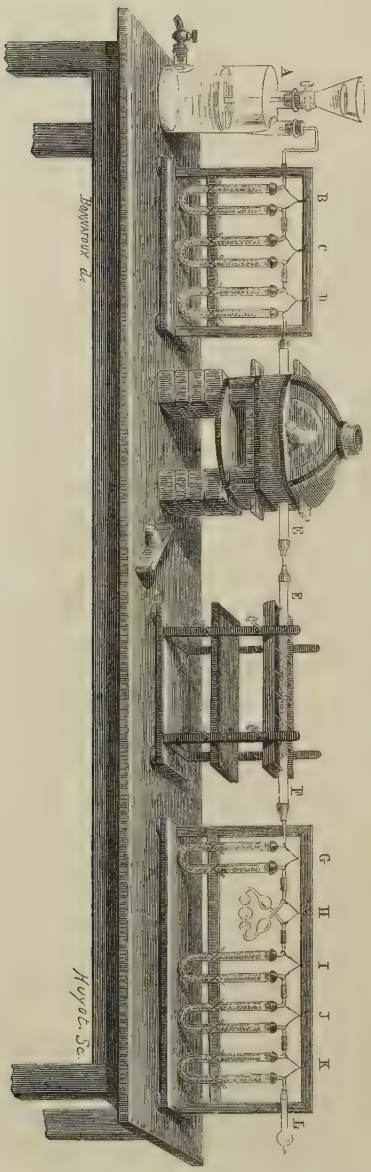
A. Gazomètre contenant de l'oxygène.

B. Tube contenant de la potasse humide.

C. D. Tubes contenant de la potasse solide.

E. Tube en porcelaine renfermant le charbon pesé dans une nacelle de platine.

E F. Tube en verre vert




(Fig. 226.)

contenant de l'oxyde de cuivre dans le but de transformer en acide carbonique l'oxyde de carbone qui aurait pu se former.

G. Tube renfermant de l'acide sulfurique destiné à retenir un peu d'eau venant des bouchons, etc.

H. Tube de Liebig contenant une solution de potasse.

I. Tube renfermant de la pierre ponce alcaline.

J. Tube contenant de la potasse solide.

K. Tube témoin renfermant de la potasse.

L. Tube à potasse destiné à retenir l'humidité et l'acide carbonique de l'air.

*572. **Équivalent de l'acide carbonique.** — Pour le déterminer, on a recours à la calcination de certains carbonates qui se détruisent par la chaleur en donnant l'oxyde métallique pur. Le carbonate de chaux est dans ce cas; ce sel existe dans la nature à l'état de pureté, et l'on peut le préparer artificiellement, de manière à l'obtenir parfaitement débarrassé de matières étrangères.

Si l'on calcine 50 parties de ce sel Ca O, $CO^2$, c'est-à-dire la quantité qui renferme

un équivalent de chaux 28 = 20 Ca + 8 O,

on obtient un résidu de chaux CaO pesant 28; l'acide carbonique dégagé pèse donc 50—28=22.

1° Ces 22 d'acide carbonique représentent l'équivalent de l'acide carbonique, parce que c'est la quantité de cet acide qui forme des carbonates neutres (85) avec 47 de potasse, 28 de chaux, ou avec une quantité de tout autre protoxyde contenant 8 d'oxygène.

2° Sa formule est $CO^2$ parce que ces 22 sont formés

de 16 = 2 × 8 d'oxygène
et de 6 de carbone,

quantité de ce dernier corps qu'on prend pour son équivalent, précisément parce que c'est le poids de carbone qui entre dans l'équivalent de l'acide carbonique.

3° La formule $CO^2$ correspond à 2 volumes de vapeur, car l'acide carbonique contient son propre volume d'oxygène et $O^2$ représente 2 volumes.

Il serait plus rationnel de représenter l'acide carbonique par la formule $C^2O^4$, parce que ce corps possède les caractères des acides bibasiques, comme l'acide sulfureux, l'acide sulfurique (312); son équivalent serait alors 44. Dans l'enseignement, la formule $CO^2 = 22$ est généralement admise.

* 573. **Équivalent du carbone en volume.** — L'équivalent du carbone en volume n'est pas connu, parce que le carbone n'est pas sensiblement volatil, et par suite qu'on n'a pas pu prendre la densité de sa vapeur. On ne peut faire que des hypothèses et les avis des chimistes sont partagés. L'opinion la plus accréditée est celle qui consiste à représenter l'équivalent du carbone par un volume de vapeur. Cette opinion repose sur la vérification d'une des règles établies par Gay-Lussac sur les volumes gazeux (103).

Nous avons prouvé qu'en général lorsque 1 volume d'un gaz s'unit à 2 volumes d'un autre, il y a condensation de $\frac{1}{3}$ et que

quand 1 volume d'un gaz s'unit à 1 volume d'un autre il y a formation de 2 volumes du composé.

Un volume d'acide carbonique contient un volume d'oxygène égal au sien; donc il est logique d'admettre que ce volume d'acide carbonique renferme, non pas un volume, mais un demi-volume de carbone. C'est pourquoi nous dirons que 2 volumes d'acide carbonique, qui constituent son équivalent, sont formés de 2 volumes d'oxygène et de 1 volume de vapeur de carbone, et par suite que C = 1 volume. Ce volume pèse 0.829, car on a

$$\frac{16}{6} = \frac{2.212}{x = 0.829}.$$

574. **État naturel. Importance de l'acide carbonique.** — L'acide carbonique joue un rôle considérable dans la nature. Il existe à l'état libre dans le sol : les volcans en laissent échapper des torrents; beaucoup d'eaux minérales en sont saturées, et il s'en dégage du sol dans une foule d'exploitations souterraines, et notamment dans les houillères. Cependant il se rencontre dans la nature, surtout à l'état de carbonates divers et notamment à l'état de carbonate de chaux, qui constitue à lui seul une grande partie de l'écorce du globe.

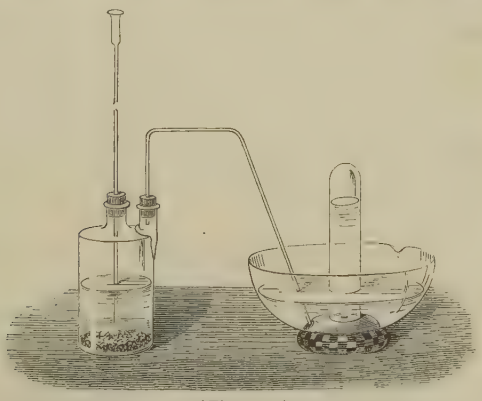
Nous savons que l'acide carbonique, incessamment dégagé du sol, est loin d'être la source principale de l'acide carbonique qui existe dans l'air; la combustion, la putréfaction, la respiration en émettent chaque jour des quantités énormes dans l'atmosphère. Nous avons montré pareillement (188) que l'acide carbonique ne s'accumule pas dans l'air, parce qu'il y a des causes d'absorption de ce composé; de telle sorte qu'il s'établit journellement un équilibre si parfait entre la production et la consommation, qu'il n'en existe jamais que 3 à 6 dix-millièmes dans l'atmosphère. Nous rappellerons que ces causes sont, d'une part, la formation d'une multitude innombrable d'animaux qui enlèvent l'acide carbonique à l'air par l'intermédiaire de l'eau et le ramènent au sol, sous forme de carbonate de chaux et d'autre part, la respiration des végétaux dont les parties vertes ont la propriété de décomposer l'acide carbonique sous

l'influence de la lumière pour fixer le carbone, et de restituer à l'air l'oxygène que les animaux en ont enlevé sous forme d'acide carbonique.

575. **Préparation.** — L'acide carbonique est le résultat de la combustion du charbon dans l'air en excès; mais comme le gaz obtenu dans ces conditions contient, outre un peu d'oxyde de carbone, tout l'azote de l'air, on ne se sert jamais de ce moyen de préparation dans les laboratoires.

On a toujours recours aux carbonates : parmi eux on choisit le carbonate de chaux, que la nature offre en très-grande abondance à l'état de pierre à chaux ou à bâtir, de coquillages, de marbre, de craie, etc. Ce carbonate est traité par un acide; d'ordinaire, on emploie le marbre et l'acide chlorhydrique.

On concasse le marbre en petits fragments qu'on introduit dans l'appareil qui sert à préparer l'hydrogène (*fig.* 227).



(Fig. 227.)

On remplit à moitié le flacon d'eau ordinaire, et l'on y verse peu à peu de l'acide chlorhydrique par le tube à entonnoir.

La réaction est due à la volatilité de l'acide carbonique; elle se représente par l'égalité :

$$\mathrm{Ca\,O,\,C\,O^2 + H\,Cl = Ca\,Cl + HO + C\,O^2}.$$

On ne pourrait pas substituer l'acide sulfurique à l'acide chlorhydrique, parce qu'il se formerait du sulfate de chaux

qui, étant à peu près insoluble, recouvrirait le marbre d'une couche solide et le préserverait de l'action ultérieure de l'acide sulfurique. La première loi de Berthollet (61) s'opposerait à l'intervention de la seconde.

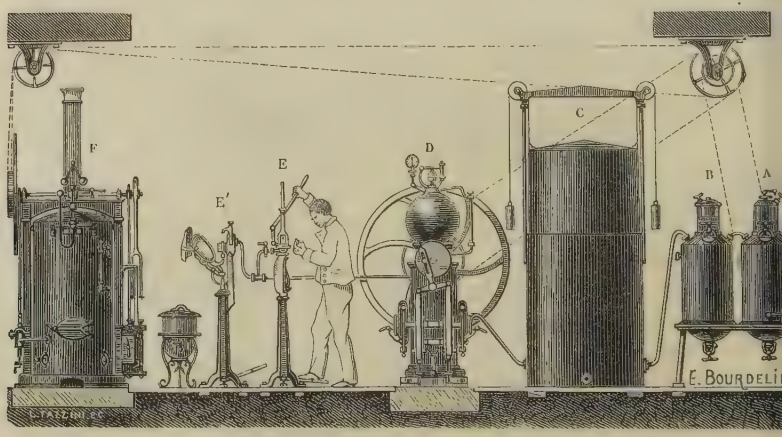
Si l'on remplace le marbre par la craie, qui est un corps très-poreux, on peut faire usage d'acide sulfurique :

$$Ca\,O, C\,O^2 + SO^3, H\,O = Ca\,O, S\,O^3 + H\,O + C\,O^2.$$

C'est ce qu'on fait dans les fabriques d'eau de Seltz.

576. **Usages.** — L'acide carbonique est principalement employé pour la fabrication des limonades, et surtout des eaux gazeuses connues sous le nom d'*eaux de Seltz*. L'acide carbonique est obtenu dans ces fabriques par l'action de l'acide sulfurique sur la craie réduite en poudre. On ne doit pas faire usage d'acide chlorhydrique en raison de sa volatilité ; l'acide carbonique en entraînerait une proportion sensible, qui ne serait pas retenue par les vases laveurs parce que le dégagement est trop rapide.

On recueille l'acide carbonique dans un gazomètre; une pompe puise à la fois de l'eau dans un baquet et de l'acide carbonique dans le gazomètre, et foule ce mélange à 6 ou 8 atmosphères dans un vase métallique à parois très-fortes, d'où on le soutire dans des siphons (*fig.* 228).




( Fig. 228. )

A, vase en cuivre intérieurement doublé de plomb où l'on fabrique l'acide carbonique par la réaction de la craie (blanc d'Espagne, blanc de Meudon) sur l'acide sulfurique; ce dernier tombe goutte à goutte du dessus de ce vase A.

B, flacon laveur.

C, gazomètre.

D, sphère métallique où l'on comprime à la fois du gaz carbonique et de l'eau.

EE', appareils mécaniques où l'on place et où l'on remplit les bouteilles et les siphons.

F, machine à vapeur qui produit la force nécessaire pour agiter le blanc de Meudon en A et pour pomper l'eau et le gaz dans le vase D.

On prépare cette eau gazeuse sur les tables dans l'appareil Briet, que chacun connaît.

L'acide carbonique y est produit par un mélange de bicarbonate de soude et d'acide tartrique; la réaction n'a lieu que lorsque l'appareil est fermé, parce que les matières ne s'attaquent qu'en présence de l'eau.

La réaction est la suivante :

$$\underset{\text{Acide tartrique.}}{C^8 H^4 O^{10}\,2HO} + 2(NaOHO, 2CO^2) = \underset{\text{Tartrate de soude.}}{2NaO, C^8 H^4 O^{10}} + 4CO^2 + 4HO.$$

Le prix de l'acide tartrique s'élève de jour en jour, par suite de cet usage et de son emploi dans la teinture; on a proposé de le remplacer par le bisulfate de soude, résidu de la fabrication de l'acide nitrique :

$$NaOHO, 2CO^2 + NaOHO, 2SO^3 = 2(NaO, SO^3) + 2HO + 2CO^2.$$

La consommation de l'eau de Seltz s'est accrue d'une façon considérable depuis une quinzaine d'années.

L'acide carbonique est employé pour la fabrication de la céruse par le procédé Thénard, modifié par M. Roard, à Clichy, et par MM. Pallu et Delaunay, à Portillon-lès-Tours. On s'en sert dans quelques fabriques de sucre pour saturer la chaux que l'on a fait entrer dans les jus. On le prépare, dans ces deux sortes de fabrications, par la combustion du coke ou du charbon de bois.

L'acide carbonique est un des principes actifs d'un grand nombre d'eaux minérales qu'on désigne sous le nom d'eaux *acidules*.

On a proposé récemment de se servir de l'acide carbonique pour la fabrication du pain. La farine est placée dans un vase métallique fort, où l'on fait arriver peu à peu de l'eau chargée d'acide carbonique sous une pression de 7 à 8 atmosphères. La fabrication est plus propre, car on remplace le brassage à la main par le brassage avec l'acide carbonique et un agitateur mécanique. Elle est plus rapide, car il n'y a pas besoin de faire lever le pain (en effet, le pain lève par suite d'une fermentation qui dégage de l'acide carbonique, et il faut un certain temps pour que cette fermentation se déclare). De plus et surtout, la fermentation amène l'altération d'une certaine portion de la farine, ce qui n'a pas lieu dans le nouveau procédé. Enfin le pain est, dit-on, plus blanc. Quand le pétrissage est fait on ouvre une bonde; l'acide carbonique chasse la pâte sous forme d'une masse qu'on découpe et qu'on enfourne.

## OXYDE DE CARBONE.

$$CO = 14$$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| C = | 42.86 — | 6 — | 75 — | $1^v$ |
| O = | 57.14 — | 8 — | 100 — | $1^v$ |
| CO = | 100.00 | 14 | 175 | $2^v$ |

**Historique.** — Ce gaz a été découvert par Lassonne et Priestley, vers la fin du siècle dernier.

577. **Propriétés physiques.** — L'oxyde de carbone est un gaz incolore, sans odeur et sans saveur; il est neutre au papier de tournesol. Sa densité est représentée par le nombre 0,967, ce qui donne $1^{gr.}$ 250 pour le poids du litre. Son coefficient de solubilité à 0° est 0,0032; on n'est pas encore parvenu à le liquéfier.

578. **Propriétés chimiques. Action de l'oxygène.** — C'est un gaz combustible; il prend feu dès qu'on en approche un

corps enflammé et il brûle avec une flamme bleue. Il se forme de l'acide carbonique dans cette combustion, car si l'on verse de l'eau de chaux dans une éprouvette pleine d'oxyde de carbone, ce liquide ne se trouble pas avant la combustion, mais il blanchit dès que l'inflammation a eu lieu. La couleur de la flamme, suivie de cette précipitation par l'eau de chaux, caractérise ce gaz.

D'après MM. Favre et Silbermann, 1 gr. de charbon de bois calciné dégage 8080 unités de chaleur quand il se change en acide carbonique, et 1 gr. d'oxyde de carbone dégage en brûlant 2402,7 unités de chaleur dans la même transformation. La combustion facile de l'oxyde de carbone et la chaleur considérable qui l'accompagne font de ce corps un agent de réduction précieux dans les laboratoires et dans les arts : c'est lui notamment qui enlève l'oxygène à l'oxyde de fer dans l'intérieur des hauts-fourneaux. Toute cette chaleur est restituée, quand l'acide carbonique est réduit à l'état d'oxyde de carbone.

Il se change partiellement en acide carbonique, au contact de l'oxygène, sous l'influence d'une série d'étincelles électriques.

Le noir de platine s'échauffe au rouge dans un mélange d'oxyde de carbone et d'oxygène, et il en résulte de l'acide carbonique.

579. **Propriétés délétères.** — L'oxyde de carbone agit d'une façon funeste sur l'économie animale. Son action se porte principalement sur le système nerveux; il détermine d'abord des maux de tête, des vertiges, des nausées, puis vient un malaise général et enfin la mort, si l'on n'est pas soustrait rapidement à son action. M. F. Leblanc, dans un important travail, a reconnu que c'est surtout à ce gaz qu'il faut attribuer l'action délétère de l'air confiné dans lequel du charbon a brûlé. 2 à 3 0/0 d'oxyde de carbone produisent des effets comparables à ceux que donnent 20 à 30 0/0 d'acide carbonique; $\frac{1}{100}$ d'oxyde de carbone suffit pour tuer un oiseau.

L'action de ce gaz est d'autant plus à redouter qu'aucune de ses propriétés physiques, ni sa couleur ni son odeur n'avertissent de sa présence. On ne doit donc jamais fermer toutes

les ouvertures d'une pièce où l'on brûle beaucoup de charbon, si les gaz brûlés ne s'échappent pas dans une bonne cheminée; on ne doit pas se servir de poëles sans tuyaux comme on en a fabriqué dans ces dernières années, ni fermer complétement la clef d'un poële. Le meilleur moyen à employer pour combattre les effets funestes de l'oxyde de carbone est l'arrivée abondante de l'air atmosphérique.

* 580. **Action du chlore.** — L'oxyde de carbone se combine directement avec son volume de chlore sous l'influence des rayons solaires, et donne naissance à son propre volume d'un gaz qu'on a nommé l'acide *chloroxicarbonique*, parce qu'on peut le considérer comme de l'acide carbonique $C O^2$ dans lequel un équivalent d'oxygène a été remplacé par un équivalent de chlore. Il ne se forme pas à la lumière diffuse; on l'obtient encore en dirigeant de l'oxyde de carbone dans du perchlorure d'antimoine $Sb Cl^5$ chauffé, qui se réduit à l'état de protochlorure $Sb Cl^3$. Ce gaz est incolore, doué d'une odeur suffocante; l'eau le transforme en acide chlorhydrique et en acide carbonique :

$$C O Cl + H O = H Cl + C O^2.$$

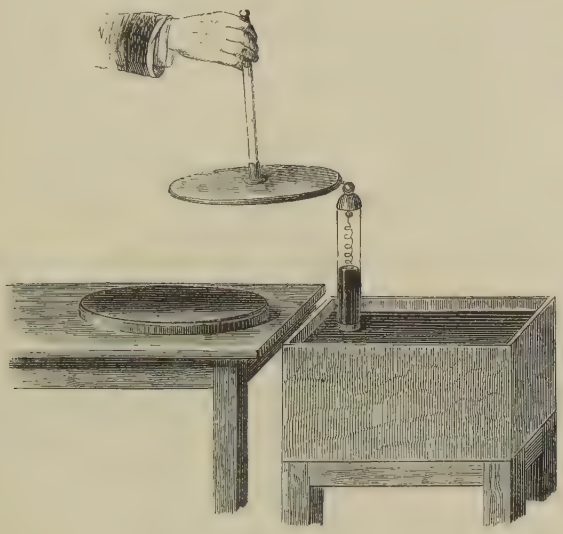
Sa densité 3.690 est sensiblement égale à la somme des densités du chlore et celle de l'oxyde de carbone. Par conséquent, l'oxychlorure de carbone présente une exception à la règle de Gay-Lussac (103. 2°), car il est formé, avec condensation de moitié, par l'union de volumes égaux de deux gaz.

* 581. **Action de la potasse.** — L'oxyde de carbone, chauffé à 100° avec de la potasse pendant 10 heures, dans des tubes scellés, passe à l'état d'acide formique (Berthelot) :

$$K O H O + 2 C O = K O, C^2 H O^3.$$

582. **Manière de le séparer des autres gaz.** — Ce gaz est absorbé par les divers sels d'oxyde de cuivre $Cu^2 O$ dissous dans l'ammoniaque; le protochlorure de cuivre $Cu^2 Cl$ dissous dans l'acide chlorhydrique en dissout avec rapidité des quantités considérables (F. Leblanc), et ce moyen est employé avec succès pour enlever l'oxyde de carbone d'un mélange de gaz.

*583. **Composition.** — On la détermine en brûlant l'oxyde de carbone par un excès d'oxygène dans l'eudiomètre à mercure (*fig.* 229).



(Fig. 229.)

| | | | |
|---|---|---|---|
| soient, | 100 | volumes | d'oxyde de carbone |
| et | 100 | » | d'oxygène |
| Total | 200 | » | de mélange. |

On fait passer une étincelle électrique, le volume se réduit à 150.

On traite ce résidu par la potasse, qui dissout 100 volumes d'acide carbonique et qui laisse un deuxième résidu de 50 volumes.

1° Les 50 volumes constituant le 2e résidu sont de l'oxygène : l'acide pyrogallique et la potasse les absorbent en entier.

2° Les 100 volumes d'acide carbonique dissous contiennent 100 volumes d'oxygène et 50 volumes de carbone.

3° Comme il reste 50 volumes d'oxygène libre, il y en a eu 50 volumes absorbés par les 100 volumes d'oxyde de carbone.

Par conséquent, les 100 volumes d'oxyde de carbone contiennent 50 volumes d'oxygène, ou bien, un volume d'oxyde de carbone renferme

un demi-volume de carbone
et un demi-volume d'oxygène.

**Vérification.** — Si l'on ajoute

| | | |
|---|---|---|
| la demi-densité | du carbone. . . . | 0,414 |
| à » | » de l'oxygène. . . . | 0,554 |
| on obtient le nombre | . . . . . | 0,968 |

qui se confond sensiblement avec la densité 0,967 de l'oxyde de carbone.

584. **Équivalent.** — Comme l'oxyde de carbone est le premier degré d'oxydation du carbone, on admet qu'il renferme un équivalent d'oxygène 8; s'il en est ainsi, il contient un équivalent de carbone 6,

| | |
|---|---|
| | C = 6 |
| | O = 8 |
| et sa formule est. . | CO = 14 |

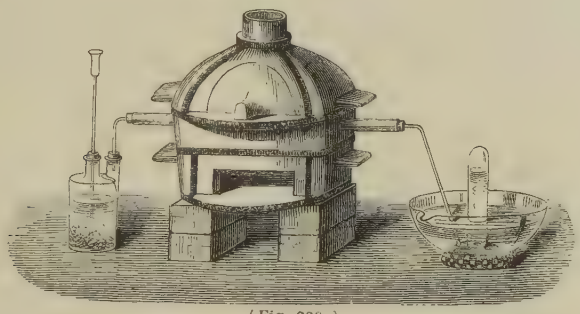
Cette formule représente 2 vol. de vapeur, puisqu'un volume de ce composé contient un demi-volume d'oxygène et que O représente 1 vol.

Cette formule est la plus simple possible; c'est ce qui la fait admettre, car l'oxyde de carbone ne s'unissant ni aux acides ni aux bases, on n'a pas de raison pour préférer cette formule aux formules multiples, $C^2O^2$, $C^3O^3$, etc.

**État naturel.** — M. Boussingault, en poursuivant les expériences dont nous avons parlé (189), a été amené à modifier l'opinion qu'il avait émise d'abord, et il annonce que dans les *conditions normales* il ne se produit pas de petites quantités d'oxyde de carbone par la respiration des végétaux.

585. 1° **Préparation par l'acide carbonique.**— L'oxyde de carbone se produit en grande quantité dans la combustion du charbon, toutes les fois que le combustible est en excès sur

l'oxygène qui alimente le feu; les flammèches bleues qui brûlent au-dessus d'un brasier rempli de charbon sont l'indice de sa présence; ce gaz se transforme alors en acide carbonique : on peut donc dire que c'est du charbon à demi-brûlé. On comprend dès lors que la désoxydation partielle de l'acide carbonique puisse devenir un mode de préparer l'oxyde de carbone; ce moyen réussit, en effet, en opérant de la façon suivante (*fig.* 230) :



(Fig. 230.)

On prépare de l'acide carbonique dans un flacon tubulé, et l'on fait passer ce gaz dans un tube de porcelaine rempli de braise et chauffé au rouge. On recueille le gaz produit sur la cuve à eau, mais on ajoute à cette eau un peu d'une solution alcaline pour dissoudre l'acide carbonique qui échappe à l'action du charbon.

La réaction s'exprime par l'égalité :

$$CO^2 + C = 2\,CO.$$

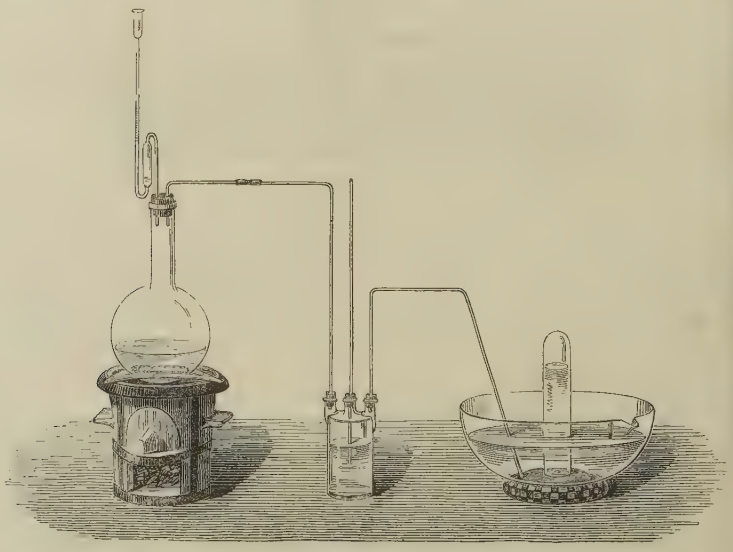
Comme l'oxyde de carbone représente 2 vol. ainsi que l'acide carbonique, le volume gazeux double dans cette réaction; pour le prouver, il suffit de modifier un peu l'appareil précédent.

On met le tube de porcelaine rempli de braise en communication avec deux vessies, l'une vide, l'autre pleine d'acide carbonique, puis on chauf e le tube au rouge. Si l'on fait passer 4 ou 5 fois le gaz d'une vessie dans l'autre on constate que les deux vessies se trouvent remplies.

586. 2° **Préparation par l'acide oxalique.** — Le moyen précédent est rarement employé; on se sert d'ordinaire de l'acide oxalique, qu'on traite par un corps très-avide d'eau, comme l'acide sulfurique. L'acide oxalique, ne pouvant exister privé d'eau, se détruit, comme le montre l'égalité suivante :

$$C^2O^3HO + SO^3HO = CO + CO^2 + SO^3\,2HO.$$

L'opération se fait, dans un ballon, sous l'influence de la chaleur; on lave le gaz dans une solution de potasse, pour retenir l'acide carbonique, et on recueille l'oxyde de carbone sur l'eau (*fig.* 231).



(Fig. 231.)

Il est rare que la potasse ait enlevé tout l'acide carbonique; le plus souvent, il faut agiter le gaz avec une eau alcaline, si l'on tient à l'obtenir parfaitement pur.

587. 3° **Préparation par le cyanure jaune ou ferrocyanure**

**de potassium.** — On obtient de l'oxyde de carbone pur en chauffant du ferrocyanure de potassium,

$$FeCy + 2KCy + 3HO,$$

avec 8 ou 10 fois son poids d'acide sulfurique concentré; il reste comme résidu, dans le ballon, du sulfate de potasse, du sulfate de fer et du sulfate d'ammoniaque.

On s'explique cette formation d'oxyde de carbone si l'on considère qu'en ajoutant les éléments de l'eau à ceux de l'acide cyanhydrique qui résulte de l'action de l'acide sulfurique sur le ferrocyanure, on obtient les éléments de l'oxyde de carbone et de l'ammoniaque :

$$C^2AzH + 2HO = 2CO + AzH^3.$$

Il faut chauffer le mélange tant que la masse n'est pas devenue liquide, mais il convient de s'arrêter à ce moment, sans quoi l'acide sulfurique en excès attaquerait le sulfate de protoxyde de fer et le changerait en sulfate de peroxyde de fer en dégageant de l'acide sulfureux.

Il se produit encore quand on calcine avec du charbon de l'oxyde de zinc ou un autre oxyde métallique difficilement réductible, quand on chauffe à 200° de l'acide formique et de la glycérine (Berthelot), ou même quand on calcine certains carbonates avec du charbon : ainsi, lorsqu'on chauffe au rouge 1 partie de charbon et 9 parties de carbonate de chaux, on obtient de l'oxyde de carbone qui ne renferme pas une forte proportion d'acide carbonique.

**Emplois.** — L'oxyde de carbone joue un rôle considérable comme agent réducteur. Il réduit l'oxyde de fer dans les hauts-fourneaux où l'on fabrique la fonte de fer. Il ramène les sulfates à l'état de sulfure ou de métal, les séléniates à l'état de sélénium, les azotates de potasse, de baryte, à l'état de carbonate et d'oxyde, etc. L'oxyde de carbone est un agent calorifique puissant : MM. Siemens viennent d'inventer des appareils très-ingénieux dans lesquels l'oxyde de carbone est utilisé comme combustible, et où la chaleur est parfaitement réglée et économisée.

## COMBINAISONS HYDROGÉNÉES DU CARBONE.

Ces composés existent en nombre considérable : il y en a de solides, de liquides et de gazeux.

La nature en produit une foule : le caoutchouc, la gutta-percha, les essences végétales, telles que les essences de citron, d'orange, de rose, de térébenthine, l'hydrogène protocarboné. On en forme artificiellement : témoins, la naphtaline, la paraffine, la benzine, l'huile de schiste, l'hydrogène protocarboné, l'hydrogène bicarboné, etc.

Jusqu'à l'année dernière on ne savait les obtenir que par la destruction d'autres matières organiques ; aujourd'hui, grâce à M. Berthelot[1], on peut combiner directement le carbone à l'hydrogène.

Il faut faire arriver de l'hydrogène sec dans l'arc électrique qui jaillit entre deux charbons conducteurs, sous l'influence d'une pile de 20 à 30 éléments.

L'expérience s'exécute dans un ballon en verre portant deux tubulures latérales ; l'hydrogène arrive par une tubulure, circule dans le ballon, et s'échappe par l'autre tubulure ; une partie de ce gaz traverse l'arc électrique et se combine à du carbone pour former un gaz, nommé l'acétylène, que nous n'avons pas à étudier ici :

$$C^4 + H^2 = \underset{\text{acétylène}}{C^4H^2}.$$

Ce gaz est entraîné à mesure par le courant gazeux, et se condense dans une solution de protochlorure de cuivre ammoniacal, en produisant un précipité rouge d'acétylure de cuivre.

Nous n'étudierons que le protocarbure et le bicarbure d'hydrogène.

[1] En 1859, M. Morren avait écrit ces quelques lignes, qui n'ont été suivies d'aucune autre communication. « Dans un ballon où se produisait l'étin-« celle de l'appareil d'induction de Ruhmkorff... en prenant des électrodes « en charbon et en faisant circuler de l'hydrogène, j'ai obtenu un hydrogène « carboné dont je n'ai pas encore vérifié la nature spéciale. » Le charbon était-« il pur ? »

## PROTOCARBURE D'HYDROGÈNE.

SYNONYMES : Hydrogène protocarboné. Gaz des marais. Grisou. Formène. Hydrure de méthyle.

$$\begin{aligned} C^2 &= 75 - 12 - 150 - 2^v \\ H^4 &= 25 - 4 - 50 - 8^v \\ \hline C^2H^4 &= 100 - 16 - 200 - 4^v. \end{aligned}$$

Volta fit, en 1788, les premières observations sur ce gaz.

588. **Propriétés physiques.** — C'est un gaz incolore, sans saveur ni odeur, et sans action sur les réactifs colorés. Sa densité est 0.559, ce qui donne 0.722 pour le poids du litre. Il est très-peu soluble dans l'eau.

Il n'entretient pas la vie puisqu'il ne contient pas d'oxygène, mais il n'est pas vénéneux : les mineurs respirent souvent de l'air chargé de $\frac{1}{11}$ environ de ce gaz sans en être incommodés; une proportion plus considérable détermine sur le front et sur les tempes une pression que le contact de l'air dissipe rapidement.

**Propriétés chimiques.** — Il se décompose dans ses deux éléments en doublant de volume lorsqu'on le soumet à l'action d'une longue série d'étincelles électriques ou à l'influence d'une chaleur rouge blanc.

589. **Action du chlore.** — Le chlore agit au rouge sur le gaz des marais. Si l'on approche un corps enflammé d'un mélange de ces deux gaz, la matière prend feu, le chlore se change en acide chlorhydrique et le charbon se dépose sous forme de noir de fumée.

Le chlore ne l'attaque pas à la température ordinaire dans l'obscurité et même à la lumière diffuse. Sous l'influence solaire directe, l'action est tellement brusque qu'il se produit une détonation violente. Si l'on modère la réaction, soit en ajoutant à ces deux gaz de l'acide carbonique, soit en les tenant dans deux flacons réunis seulement par un tube étroit, il se passe, comme l'a montré M. Dumas, des phénomènes de

substitution d'une régularité parfaite; il se forme les composés

$$C^2H^3Cl,$$
$$C^2H^2Cl^2,$$
$$C^2H\,Cl^3,$$
$$C^2Cl^4,$$

qui dérivent de l'hydrogène protocarboné par la substitution successive de 1, 2, 3, 4 équivalents de chlore à 1, 2, 3, 4 équivalents d'hydrogène : l'un de ces composés $C^2H\,Cl^3$ présente un grand intérêt, c'est le *chloroforme*, qu'on se procure d'ailleurs par un autre procédé plus économique.

Le chlore humide, sous l'influence de la lumière, change à la longue le gaz des marais en acide chlorhydrique et en un mélange d'acide carbonique et d'oxyde de carbone.

590 **Action de l'oxygène.** — Ce gaz brûle avec une flamme blanc jaunâtre, bordée de bleu; il détone violemment, quand il est mêlé à de l'air ou mieux à de l'oxygène, lorsqu'on approche du mélange un corps enflammé ou qu'on y fait passer une étincelle électrique.

Avec l'oxygène, le mélange s'enflamme à une température peu élevée. Avec l'air la combustion ne se produit pas encore au rouge sombre.

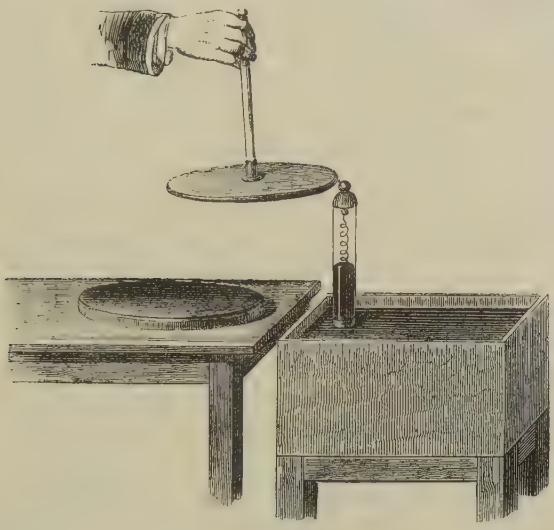
* 591. **Composition.** — On tire parti de cette propriété pour faire l'analyse de ce gaz. On place dans un eudiomètre à mercure (*fig.* 232)

$$\begin{array}{rl} & 100^v \text{ de gaz des marais} \\ \text{et} & 250^v \text{ d'oxygène} \\ \hline & 350^v \end{array}$$

On fait passer une étincelle électrique, qui change le carbone en acide carbonique et l'hydrogène en eau. Le volume se réduit à 150.

On agite avec de la potasse, qui absorbe $100^v$ d'acide carbonique.

1° Les 50 volumes qui restent sont de l'oxygène, car ils sont absorbés en totalité par une solution d'acide pyrogallique et de potasse.



(Fig. 232.)

2° Les 100 volumes d'acide carbonique contiennent 100 volumes d'oxygène et 50 volumes de carbone.

3° Si on joint à ces 100 volumes d'oxygène les 50 volumes qui restaient, on trouve 150 au lieu de 250 qu'on a introduit.

Donc $100^v$ d'oxygène ont servi à former de l'eau, et par suite $100^v$ de gaz des marais contiennent

$200^v$ d'hydrogène
et $50^v$ de carbone.

ou bien un volume de ce gaz contient $2^v$ d'hydrogène et $\frac{1}{2}^v$ de carbone[1].

[1] Les élèves sont souvent embarrassés quand on leur demande cette analyse et surtout quand on leur dit de ne pas agir sur 100 volumes.

Il suffit qu'ils se rappellent ceci :

1° un volume de ce gaz a pour formule $C^{\frac{1}{2}}H$, 2° pour brûler $C^{\frac{1}{2}}$ il faut 1 vol. d'O, 3° pour brûler H il faut 1 vol. d'O ; en effet on a :

$$C^{\frac{1}{2}}H + O^2 = \frac{1}{2}(CO^2) + HO.$$

*Vérification.* La considération des densités fournit une vérification de ces résultats, car si l'on ajoute

| | |
|---|---|
| au double de la densité de l'hydrogène. . . . | 0.139 |
| la moitié de la densité du carbone. . . . . | 0.415 |
| on obtient le nombre. . . . . | 0.554 |

qui n'est pas très-éloigné de la densité du gaz des marais.

* 592. **Équivalent.** — La formule de l'hydrogène protocarboné est donc $C \frac{1}{2} H = 1$ vol. ou l'un de ses multiples. On donne à ce corps la formule $C^2H^4$ parce qu'il fait partie des substances organiques, et qu'on a l'habitude de représenter les corps dont on ne peut pas déterminer l'équivalent par la formule qui représente 4$^v$ de vapeur.

593. **État naturel.** — Lorsqu'on agite la vase des eaux stagnantes il se dégage des bulles qui renferment de l'azote, de l'acide carbonique, de l'acide sulfhydrique et une proportion notable du gaz qui nous occupe. C'est en raison de cette circonstance que l'on nomme quelquefois ce carbure le gaz des marais; c'est Volta qui fit, en 1778, cette remarque.

Le gaz qui prend feu dans les houillères et qui y cause des explosions terribles est encore l'hydrogène protocarboné; les ouvriers le désignent sous le nom de *grisou.*

Ce gaz s'échappe du sol d'une façon continue dans un grand nombre de localités, et comme il est combustible, il ne s'éteint plus une fois qu'il a été enflammé.

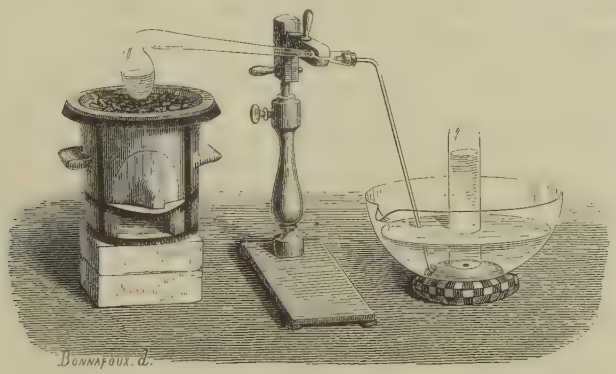
Telle est l'origine des feux perpétuels qui brûlent sur les côtes de l'Asie Mineure; il existe des dégagements analogues près de la mer Caspienne, en Perse, en Chine, dans l'Inde; ils sont l'effroi et l'objet de l'adoration des Indous.

Quelquefois ces dégagements sont accompagnés de projections boueuses, comme en Italie près de Parme, en Sicile près d'Agrigente. Dans ces pays on tire parti de ces gaz pour l'éclairage et le chauffage; près d'Agrigente, notamment, on les utilise pour la cuisson de la brique et la fabrication de la chaux.

Ce gaz se rencontre encore quelquefois dans les cristaux de

sel de gemme ; il y est comprimé et il s'en échappe en produisant une décrépitation lorsqu'on dissout ce sel dans l'eau.

594. **Préparation.** — M. Persoz a montré que ce gaz se produisait quand on faisait agir les alcalis sur les acétates alcalins. Le meilleur mode d'opérer est dû à M. Dumas ; il consiste à chauffer dans une cornue munie d'un tube à gaz une partie d'acétate de soude cristallisé, une partie de potasse caustique et une partie et demie de chaux vive en poudre. La chaux n'a qu'une action physique ; elle empêche la potasse de couler et par suite d'attaquer le verre (*fig.* 233).




(Fig. 233.)

On recueille le gaz sur la cuve à eau.

La réaction est la suivante :

$$Na\,O, C^4 H^3 O^3 + K\,O\,H\,O = Na\,O, C\,O^2 + K\,O, C\,O^2 + C^2 H^4.$$

La réaction est due à la stabilité des carbonates alcalins, qui ne sont ni volatils ni destructibles par la chaleur, et à la décomposition facile des acétates correspondants.

Quand on n'a besoin que de petites quantités de gaz, on substitue au mélange précédent 10 gr. d'acétate de soude cristallisé et 30 gr. de baryte caustique.

595. Cette réaction n'est pas particulière à l'acide acétique ; elle a lieu pour un grand nombre d'acides organiques, et elle s'applique notamment à une série d'acides organiques dont

l'acide acétique fait partie, acides qu'on nomme pour cette raison des acides *homologues*.

Les premiers termes de la série sont :

| | |
|---|---|
| l'acide formique. . . . . | $C^2H^2O^4$ |
| l'acide acétique. . . . . | $C^4H^4O^4$ |
| l'acide propionique. . . | $C^6H^6O^4$ |
| l'acide butyrique. . . . | $C^8H^8O^4$. |

Ces acides peuvent donc être représentées par la formule générale $C^{2m}H^{2m}O^4$. Ils se détruisent tous, en présence d'un excès de base, de la même façon que l'acétate de soude, et la réaction est la suivante :

$$C^{2m}H^{2m}O^4 + 2BaO = 2(BaO,CO^2) + C^{2m-2}H^{2m}.$$

Parmi les autres acides organiques, il en est qui appartiennent à une série parallèle à la précédente et dont le principal est l'acide benzoïque, $C^{14}H^6O^4$; ces acides ont pour formule générale $C^{2m}H^{2n}O^4$.

Chauffés avec la baryte, ils éprouvent une décomposition analogue et se changent en carbures d'hydrogène, de la forme $C^{2m-2}H^{2n}$.

C'est ainsi que l'acide benzoïque fournit la benzine :

$$C^{14}H^6O^4 + 2BaO = 2(BaO,CO^2) + C^{12}H^6.$$

Le protocarbure d'hydrogène doit donc être considéré comme le terme le plus simple, le type d'une foule de carbures d'hydrogène engendrés par l'action des alcalis sur des acides organiques homologues.

596. **Feu grisou. Lampe de Davy.** — Ce gaz se produit spontanément dans les houillères et tend, en vertu de sa légèreté, à s'accumuler dans les parties supérieures des galeries, où il donne naissance à des mélanges explosifs qui produisent des détonations extrêmement violentes.

Les explosions dans les houillères occasionnent trop souvent encore la mort de malheureux ouvriers; mais cependant ces désastres sont beaucoup moins fréquents qu'au commence-

ment de ce siècle, grâce à l'emploi d'une lampe de sûreté qui porte le nom de Davy, son inventeur.

Quand on met le feu à un mélange d'un volume de gaz des marais et de deux volumes d'oxygène enfermé dans un flacon en verre de 300 à 400$^{cc}$, l'explosion est tellement violente que ce vase est souvent brisé. Il faut toujours l'entourer de plusieurs doubles de linge.

On comprend dès lors combien doit être forte la détonation d'un pareil mélange remplissant tout l'intérieur d'une mine. Les malheureux ouvriers sont brûlés par la température à laquelle le mélange gazeux est porté, et l'explosion est tellement violente qu'ils sont projetés contre les parois des galeries ou écrasés par les éboulements de rochers qui sont détachés et lancés de toutes parts. Si, chose peu probable, ils échappaient à ces trois causes de destruction, ils ne tarderaient pas à périr asphyxiés, faute d'oxygène.

La seule précaution qu'on prît autrefois était de mettre de temps en temps le feu au gaz. Chaque matin, un ouvrier, recouvert d'habits mouillés, entrait dans les galeries, précédé d'une longue perche terminée par une torche enflammée qu'il jetait dans l'intérieur.

Les explosions devinrent si fréquentes en Angleterre, de 1812 à 1814, que l'on vint consulter Davy et le prier d'apporter un remède à cet état de choses désastreux.

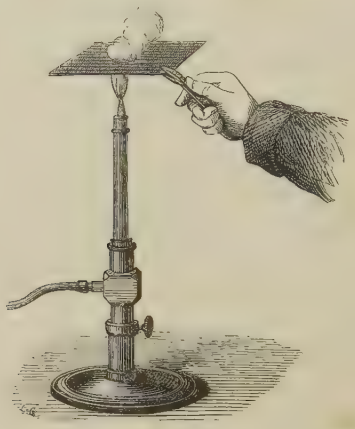
Il fit un grand nombre d'expériences dont voici quelques-unes : si l'on place un mélange explosif dans une vessie terminée par un tube en verre et qu'on approche le feu de l'ouverture, le mélange éclate aussitôt, parce que la flamme rétrograde, de couche en couche, de l'extérieur à l'intérieur.

Si l'on remplace le tube en verre par un tube en métal, le feu se communique plus lentement à l'intérieur de la vessie, et même, si le tube est long et percé d'un ouverture étroite, l'explosion n'a pas lieu, parce que le métal refroidit assez la flamme pour l'éteindre.

Davy eut alors l'idée de substituer aux tubes métalliques des toiles métalliques, et il remarqua les mêmes phénomènes.

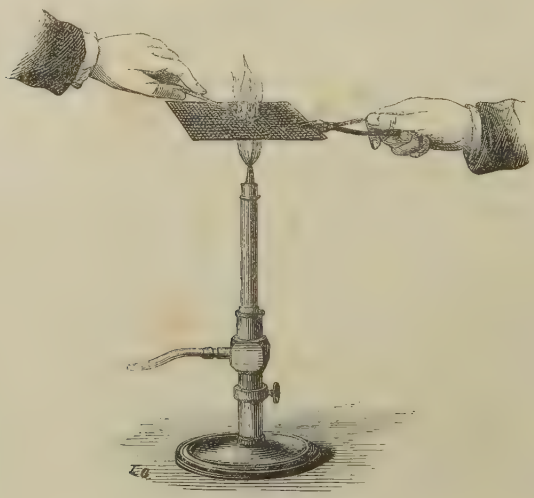
Si l'on écrase une flamme avec une toile métallique, la

flamme ne traverse pas la toile (*fig.* 234), si l'on a soin d'é-



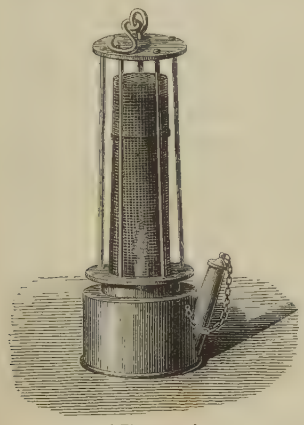
(Fig. 234.)

viter que le gaz refroidi ne rencontre de l'autre côté un corps chauffé au rouge (*fig.* 235). Tel est le principe sur lequel il fonda la lampe des mineurs.



(Fig. 235.)

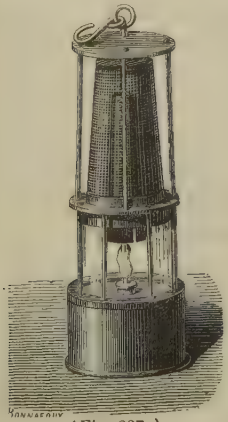
C'est, en résumé, une lampe à l'huile ordinaire entourée de tous côtés par un manchon en toile métallique (*fig.* 236).



(Fig. 236.)

L'expérience suivante montre la manière dont elle fonctionne. On place la lampe allumée sur une table et on la recouvre d'une grande cloche contenant un mélange explosif qu'on peut faire très-simplement en mêlant une partie de gaz de l'éclairage avec cinq ou six parties d'air. Le gaz pénètre dans la lampe à travers la toile métallique et détone, mais le bruit de la détonation est très-faible, parce que le volume de gaz renfermé dans la lampe est peu considérable. Le feu ne se propage pas à l'air extérieur, parce que la toile métallique refroidit au-dessous du rouge la flamme qui s'est déclarée dans l'intérieur; puis la lampe s'éteint, faute d'oxygène, car ce gaz a été brûlé et changé en acide carbonique.

La découverte de cette lampe, d'une extrême simplicité, fut un événement important; car les explosions cessèrent en grande partie, et elles seraient presque toutes évitées, si les ouvriers n'avaient pas l'imprudence d'ouvrir leur lampe, soit pour la nettoyer, soit pour avoir plus de lumière, soit surtout pour allumer leur pipe. On a pris alors le parti de fermer ces lampes à clef avant la descente dans la mine, mais, en penchant la lampe, les ouvriers parviennent encore à porter au rouge un point de la toile métallique et à déterminer l'explosion. Cette lampe est employée aujourd'hui dans toutes les mines où arrive le grisou. M. Combes l'a rendue plus éclairante en remplaçant la partie de la toile métallique qui est à la hauteur de la flamme par un tube en verre très-fort (*fig.* 237);



(Fig. 237.)

on adapte également à ces lampes un réflecteur métallique.

Lorsque l'explosion a lieu, la lampe s'éteint et l'ouvrier se trouve dans l'obscurité. On avait espéré remédier à cet inconvénient en utilisant une expérience connue sous le nom d'expérience de la *lampe sans flamme :* quand on souffle une lampe à esprit de vin dans la flamme de laquelle est un fil de platine, ce métal entretient une combustion lente de l'alcool et reste incandescent. Malheureusement, le phénomène ne réussit que d'une façon très-imparfaite avec une lampe à huile, parce qu'il se dépose sur le fil du noir de fumée qui arrête bientôt l'action.

## BICARBURE D'HYDROGÈNE.

Synonymes : Hydrogène bicarboné. Gaz oléfiant. Élaïle. Éthylène.

$$C^4H^4 = 28$$

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| $C^4$ = | 85,72 | — 24 | — 300 | — 4$^v$ |
| $H^4$ = | 14,28 | — 4 | — 50 | — 8$^v$ |
| $C^4H^4$ = | 100,00 | 28 | 350 | 4$^v$ |

**Historique.** — Ce gaz a été découvert en 1795 par quatre chimistes hollandais.

597. **Propriétés physiques.** — C'est un gaz incolore, sans saveur, doué d'une odeur faiblement empyreumatique; sa densité est 0,970, ce qui donne 1$^{gr}$,254 pour le poids du litre. Il est peu soluble dans l'eau, il se dissout mieux dans l'alcool, dans l'éther et dans l'acide sulfurique. On parvient à le liquéfier par les actions combinées d'une forte pression et du froid considérable que l'on obtient avec un mélange d'acide carbonique et d'éther. Il est irrespirable, mais non vénéneux.

**Propriétés chimiques.** — Il se détruit lorsqu'on le dirige à travers un tube de porcelaine porté au rouge, ou lorsqu'on le soumet à l'influence des étincelles électriques, et il est réduit en ses éléments ou partiellement en carbone et en gaz des marais, qui est beaucoup plus stable que lui.

598. **Action du chlore.** — Le chlore attaque avec énergie le gaz oléfiant. 1° Si on met le feu à un mélange de deux volumes de chlore et d'un volume d'hydrogène bicarboné, il se produit une flamme verdâtre très-fuligineuse, qui dépose une quantité considérable de noir de fumée.

2° Si l'on expose à la lumière diffuse des volumes égaux de ces deux gaz, ils disparaissent rapidement en donnant une huile qui tombe peu à peu au fond du vase. Ce liquide, dont la formule est $C^4H^4Cl^2$, est connu sous le nom de liqueur des Hollandais; c'est à sa production qu'il faut attribuer le nom de *gaz oléfiant* par lequel on désigne l'hydrogène bicarboné.

L'huile des Hollandais $C^4(H^4Cl^2)$, soumise à l'action graduée du chlore, donne par substitution naissance aux composés suivants :

$$C^4(H^3Cl^3)$$
$$C^4(H^2Cl^4)$$
$$C^4(HCl^5)$$
$$C^4(Cl^6).$$

La liqueur des Hollandais se dédouble par l'action d'une solution alcoolique de potasse en chlorure de potassium et en un composé dont la formule est $C^4H^3Cl$.

Les dérivés chlorés dont nous venons d'indiquer l'origine sont attaqués de la même façon par la potasse alcoolique, de sorte qu'on a une deuxième série dont les termes sont :

$$C^4(H^3Cl)$$
$$C^4(H^2Cl^2)$$
$$C^4(HCl^3)$$
$$C^4(Cl^4)$$

599. **Action du brôme, séparation du gaz oléfiant et du gaz des marais.** — M. Cahours a montré que le brôme donne avec l'hydrogène bicarboné des bromures analogues, par leurs formules et leurs propriétés, avec les chlorures précédents. Le composé bromé $C^4H^4Br^2$ est devenu entre les mains de M. Wurtz la source de la découverte d'une nouvelle classe de corps, les

*glycols :* Ces alcools sont aux alcools ordinaires ce que les acides bibasiques sont aux acides monobasiques.

Le plus important des glycols est celui qui dérive du gaz oléfiant $C^4 H^4$ : sa formule est $C^4 H^6 O^4$.

Comme le brôme absorbe le gaz oléfiant et froid et n'agit pas sur le gaz des marais, on peut se servir de cet agent pour séparer ces deux gaz. Il suffit de faire passer dans le mélange gazeux un petite ampoule en verre mince contenant du brôme. On ferme le flacon où est le gaz et on secoue vivement : l'ampoule se brise et le brôme répandu dans le mélange dissout immédiatement l'hydrogène bicarboné.

599 bis. **Action de l'acide sulfurique.** — On sait depuis longtemps que le gaz oléfiant se combine directement avec l'acide sulfurique, et notamment avec cet acide anhydre. M. Berthelot a fait voir, dans ces derniers temps, que l'hydrogène bicarboné se dissout quand on l'agite avec de l'acide sulfurique monohydraté, parce qu'il fixe l'eau de cet acide pour se transformer en alcool.

Cette réaction est très-intéressante, car elle montre l'influence considérable de la température sur les phénomènes chimiques. En effet, l'acide sulfurique détermine, à la température ordinaire, la formation de l'alcool par la combinaison de l'hydrogène bicarboné avec l'eau, tandis qu'à 170°, l'alcool est décomposé en eau et en hydrogène bicarboné. *Préparation de ce dernier* (603).

Cette formation de l'alcool est importante à un autre titre. Depuis longtemps, M. Dumas avait proposé d'envisager l'alcool comme du bihydrate d'hydrogène bicarboné; il manquait à cette conception une vérification expérimentale : M. Berthelot est venu l'apporter de la manière la plus heureuse.

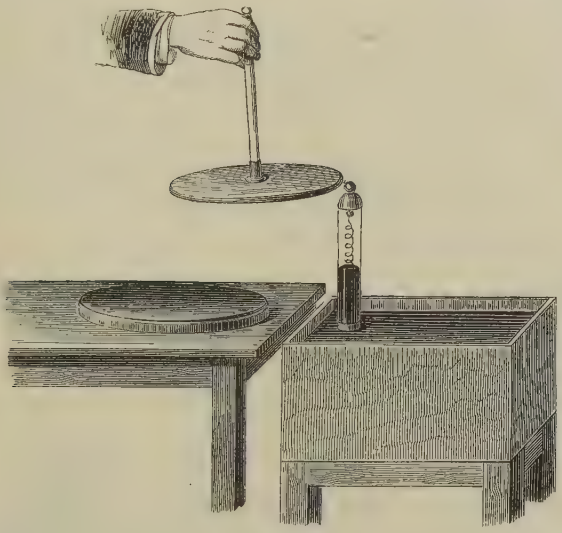
600. **Action de l'oxygène.** — Le gaz oléfiant est combustible et brûle avec une flamme blanche qui est très-lumineuse, en raison de la grande quantité de carbone qu'elle renferme.

Mêlé à l'oxygène, il détone quand on le porte au rouge, et la détonation est si violente que si on met le feu à un mélange d'un volume de gaz oléfiant et de trois volumes d'oxygène,

occupant 200 ou 300$^{cc}$, renfermé dans un flacon de verre à goulot étroit, ce vase est immédiatement brisé.

*601. **Composition.**—Une étincelle électrique produit également cette combinaison, et c'est le moyen qu'on emploie pour faire l'analyse de l'hydrogène bicarboné.

On fait passer dans l'eudiomètre à mercure (*fig.* 238)



(Fig. 238.)

100 volumes de gaz oléfiant et
500 » d'oxygène
---
600

puis on dirige une étincelle dans le mélange : on obtient un résidu de 400 volumes.

On agite ce gaz avec une solution de potasse, qui absorbe 200 volumes d'acide carbonique et laisse 200 volumes indissous; ce nouveau résidu est de l'oxygène pur, car il s'absorbe en entier par un mélange d'acide pyrogallique et de potasse.

1° Les 200 vol. d'acide carbonique contiennent 200 vol. d'oxygène et 100 vol. de carbone.

2° Puisqu'il y avait 500 vol. d'oxygène dans l'eudiomètre, que 200 vol. sont restés libres, que 200 vol. ont formé de l'acide carbonique, il en a disparu 100 vol. à l'état d'eau.

Par conséquent, 100 volumes d'hydrogène bicarboné contiennent :

100 vol. de carbone et
200 vol. d'hydrogène,

ou bien,

1 volume d'hydrogène bicarboné renferme :
1 volume de vapeur de carbone et
2 volumes d'hydrogène[1].

**Vérification.** — La considération des densités de ces corps vérifie ces résultats, car si l'on ajoute :

| | |
|---|---|
| au double de la densité de l'hydrogène. . . . | 0,134 |
| la densité de vapeur du carbone. . . . . | 0,828 |
| on obtient le nombre. . . . . | 0,962 |

qui s'écarte peu de la densité du gaz oléfiant.

* 602. **Équivalent.** — La formule la plus simple de ce gaz est CH = 1 vol. On lui donne la formule $C^4H^4$ parce que cette formule représente 4 vol. de vapeur (592).

603. **Préparation.** — Ce gaz se trouve dans les produits de

[1] On emploie à dessein dans cette combustion un très-grand excès d'oxygène, afin d'affaiblir la détonation; sans cette précaution, l'eudiomètre pourrait être brisé par la violence du choc. Du reste, afin d'éviter ce danger, on emploie des eudiomètres qui, au lieu d'être bouchés par le bas, portent une fermeture à soupape, qui se ferme au moment de la détonation et qui permet au mercure de rentrer dans le tube, dès que le vide s'y forme; si la pression devenait trop forte, ce bouchon serait projeté.

Équation eudiométrique : (591)

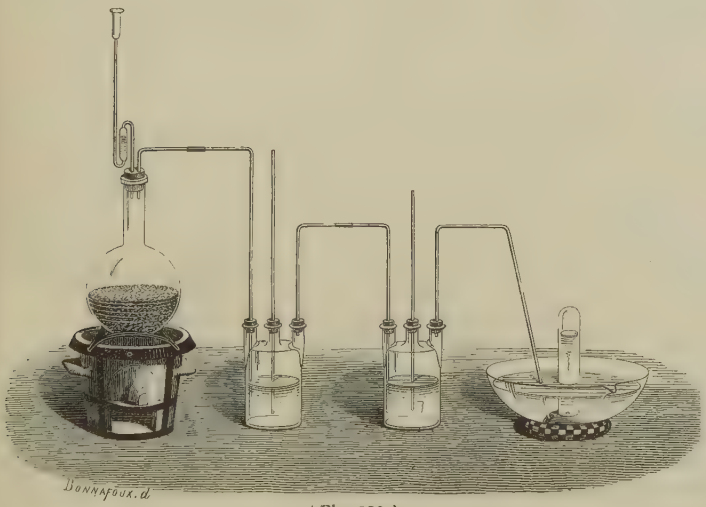
$$CH + O^3 = CO^2 + HO$$

la distillation sèche des résines, du caoutchouc, des corps gras, de la houille, etc.

Pour l'obtenir à l'état de pureté, on a recours à l'action de l'acide sulfurique ou de l'acide borique sur l'alcool. On emploie de préférence le premier de ces acides ; la réaction a lieu à 170°, elle s'exprime par l'égalité :

$$C^4H^6O^2 + SO^3HO = C^4H^4 + SO^3\,3\,HO.$$

On remplit un ballon jusqu'au tiers environ avec du sable sec, on verse sur le sable une partie d'alcool, puis on y fait tomber peu à peu six parties d'acide sulfurique concentré (*fig.* 239).




(Fig. 239.)

La décomposition n'est pas aussi simple que l'indique l'égalité précédente. Outre cette réaction fondamentale, il se produit les phénomènes suivants :

La matière noircit par suite d'un dépôt de charbon. Ce charbon fournit, par sa réaction sur l'acide sulfurique, un dégagement d'acide sulfureux et d'acide carbonique. Il se forme également une petite quantité d'éther $C^4H^5O$.

On absorbe l'acide sulfureux et l'acide carbonique en faisant passer les gaz dans un premier flacon laveur contenant une solution étendue de potasse, et on dissout l'éther en forçant le gaz à traverser un deuxième flacon renfermant de l'acide sulfurique monohydraté.

On arrête la réaction dès qu'on aperçoit des vapeurs blanches abondantes. L'adjonction du sable au mélange est très-importante : sans cette précaution la masse se boursoufle considérablement vers la fin de l'opération.

* 604. L'alcool ordinaire n'est pas la seule substance qui perde deux équivalents d'eau en présence des agents déshydratants comme l'acide sulfurique. Ce dédoublement s'opère avec une série de corps qu'on nomme les alcools *homologues* de l'alcool ordinaire, parce que leurs réactions sont analogues aux siennes et que leur formule générale est la même :

$$C^{2m}\ H^{2m+2}O^2$$

On aura les divers alcools en faisant successivement

$$2m = 2 = 4 = 6 = 8, \text{ etc.}$$

Les premiers de la série sont :

| | |
|---|---|
| l'alcool méthylique. . . . . | $C^2H^4O^2$ |
| l'alcool vinique. . . . . | $C^4H^6O^2$ |
| l'alcool propionique. . . . . | $C^6H^8O^2$ |
| l'alcool butylique. . . . . | $C^8H^{10}O^2$ |
| l'alcool amylique. . . . . | $C^{10}H^{12}O^2$ |

Tous ces corps sont susceptibles de perdre 2 équivalents d'eau comme l'alcool ordinaire et de fournir un carbure d'hydrogène, de la forme $C^{2m}H^{2m}$. On a

$$C^{2m}\ H^{2m+2}O^2 = C^{2m}H^{2m} + 2\ HO.$$

Nous ferons donc pour le gaz oléfiant la même remarque que pour le gaz des marais : l'hydrogène bicarboné est le type d'une classe de carbures d'hydrogène qui se produisent comme lui et jouissent des mêmes propriétés générales que lui ; il est aussi le premier terme de sa série, car on n'est pas parvenu jusqu'à ce jour à isoler le carbure $C^2H^2$.

## ÉCLAIRAGE AU GAZ.

605. **Historique.** L'honneur de la découverte de l'éclairage au gaz appartient à l'ingénieur français Philippe Lebon; ses premières expériences furent faites en 1785. Il distilla du bois et reconnut qu'on obtenait trois sortes de produits : du charbon qui restait dans la cornue; du goudron, de l'acide acétique qui distillaient et se condensaient à l'état liquide; des gaz inflammables.

Il prouva plus tard que la houille était préférable au bois, et en l'an VII il présenta à l'Institut un mémoire ayant pour titre : *Thermolampes*, ou poêles qui chauffent, éclairent avec économie, et offrent une force motrice applicable à toutes sortes de machines.

Malgré quelques essais qui réussirent bien, sa découverte n'eut aucun succès parce que le gaz, n'étant pas épuré, répandait une odeur infecte.

Il fallait, pour qu'on y portât intérêt, que l'invention française nous revînt de l'étranger. En 1798, Murdoch appliqua l'idée de Lebon et éclaira les ateliers du célèbre ingénieur Watt; en 1810, une usine pour l'éclairage public fut construite à Londres par un Allemand nommé Winsor, qui vint ensuite à Paris où il établit des appareils au gaz pour l'éclairage du passage des Panoramas.

La houille n'est pas le seul corps qui ait été employé pour la fabrication du gaz; on a fait usage des huiles grasses, des résines, des résidus de matières animales, d'un mélange de goudron et de vapeur d'eau qu'on dirigeait sur du coke chauffé au rouge, d'hydrogène, fabriqué par l'action de la vapeur d'eau sur le charbon ou sur le fer, et rendu éclairant par des essences ou par des toiles en platine. Ces procédés sont susceptibles de réussir dans certaines circonstances spéciales, mais ils ne peuvent lutter avec la distillation de la houille, parce que ce combustible est à un prix peu élevé, et qu'il fournit, outre le gaz, du coke, des sels ammoniacaux, etc.

606. **Production.** La houille dont il convient de faire usage

est une houille demi-grasse; elle fournit moins de goudron qu'une houille grasse. On obtient en général pour 100 kilogrammes de houille,

25 mètres cubes de gaz,
4 k ½ de goudron,
1 hectolitre 66 de coke.

On se sert aujourd'hui presque exclusivement de cornues en terre, faites par moulage avec de l'argile très-réfractaire; leur forme est elliptique ou circulaire. Le remplacement des cornues en fonte par les cornues en terre a été un grand perfectionnement, malgré les pertes qu'entraîne leur rupture assez fréquente et surtout leur porosité. Cette dernière perte était extrêmement considérable dans l'origine et atteignait jusqu'à 15 °/₀ du rendement, parce que la pression occasionnée par les appareils laveurs était très-forte; elle est faible aujourd'hui, parce qu'on aspire le gaz dans les cornues au moyen d'un appareil mis en jeu par la chaleur perdue de l'appareil.

Les gaz qui distillent au commencement de l'opération sont peu éclairants; au bout d'une demi-heure, ils présentent le maximum d'éclat et contiennent environ 12 à 13 °/₀ de gaz oléfiant. Après 5 heures il n'y en a plus que 8 °/₀ et après 10 heures le gaz éclairant est mêlé à beaucoup d'hydrogène.

Ces grandes différences sont dues à ce que la température de la cornue s'élève à partir du commencement jusqu'à la fin de la distillation, et que le gaz oléfiant est détruit au rouge.

La partie supérieure des cornues se revêt d'un dépôt de charbon métallique, nommé *charbon des cornues*, qui est dû précisément à la décomposition des hydrogènes carbonés par la chaleur.

Le coke ainsi préparé convient pour les usages domestiques, mais il est trop léger pour la métallurgie et pour le chauffage des locomotives. On prépare du coke ayant une densité beaucoup plus grande en remplaçant les cornues par des fours où l'on entasse de grandes quantités de houille. Cette houille, ramollie par la chaleur, se comprime fortement et la densité s'accroît encore parce qu'on retire du four le coke incandescent et

qu'on le refroidit avec de l'eau froide ce qui lui fait prendre un retrait considérable. Le rendement en gaz baisse dans le rapport de 23 à 19 m. c. quand on emploie ce système, et le pouvoir éclairant du gaz est moindre.

Les produits obtenus dans la décomposition de la houille sont :

1° Le coke.

2° Du goudron qui contient une foule de produits et duquel on retire, par la distillation l'acide phénique, la naphtaline et la benzine avec laquelle on fabrique des matières colorantes rouges, violettes et bleues magnifiques.

3° De l'eau ammoniacale renfermant cette base à l'état de carbonate, de chlorhydrate, de sulfhydrate, de cyanhydrate, de sulfite et d'hyposulfite.

4° Des gaz éclairants :

*a*, de l'hydrogène bicarboné,
» » protocarboné,
» l'hydrogène,
» l'oxyde de carbone.

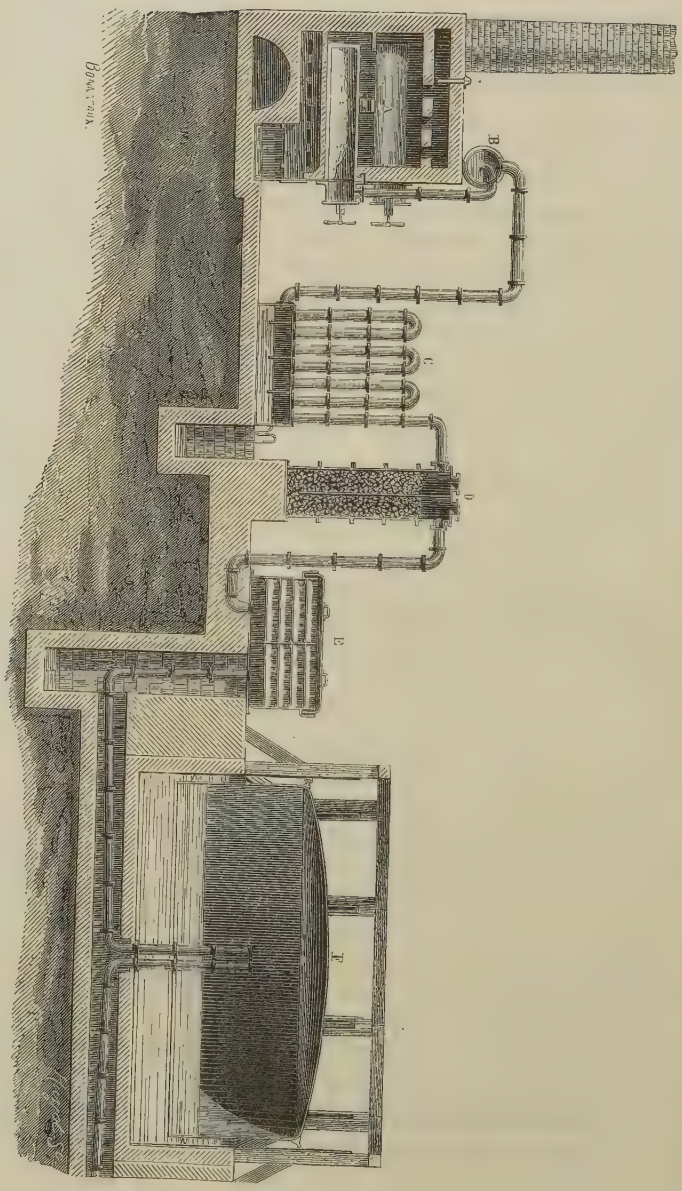
*b*, des vapeurs de benzine et d'autres liquides volatils, tels que le sulfure de carbone.

*c*, des gaz non éclairants,

l'azote,
l'acide carbonique,
l'acide sulfhydrique.

607. **Épuration physique.** — Le gaz produit dans la cornue A et dans d'autres (on en voit une autre coupée dans la figure) est aspiré dans le *barillet* B, vase placé en haut et en avant des cornues, rempli d'eau à moitié et muni d'un trop plein par lequel se déversent sans cesse le goudron et l'eau qui s'y condensent (*fig.* 240).

Le gaz traverse une série de tubes verticaux en fonte C, ayant la forme d'U renversés, plongeant dans le fond d'une caisse ; il se débarrasse dans cet appareil, nommé le *jeu d'orgue*, de la majeure partie du goudron, de la vapeur d'eau et des sels ammoniacaux, puis il circule à travers une colonne rem-




( Fig. 240. )

plie de coke ou de grès concassé. Nous ne pouvons figurer ici la machine à vapeur qui aspire le gaz dans la cornue pour éviter la pression.

608. **Épuration chimique.** — Dans l'origine, on se contentait de faire passer le gaz sur de la chaux, qui retenait l'acide carbonique et l'acide sulfhydrique, mais il restait toujours une certaine quantité d'ammoniaque. M. Mallet proposa, en 1840, de remplacer la chaux par le chlorure de manganèse, résidu de la fabrication du chlorure de chaux, pour absorber à la fois les acides et l'ammoniaque.

On a en effet :

$$Az\,H^4S + Mn\,Cl = Az\,H^4\,Cl + Mn\,S.$$

Le sulfate de fer, le plâtre ont été proposés également et fournissent une réaction analogue :

$$Az\,H^4S + Fe\,O, S\,O^3 = Fe\,S + Az\,H^4\,O, S\,O^3.$$

Aujourd'hui, l'on épure le gaz en le forçant à passer dans des caisses E contenant des claies superposées, recouvertes d'un mélange de chaux, de sciure de bois et de sulfate de fer. Il en résulte du sulfate de chaux et du peroxyde de fer.

Le sulfhydrate d'ammoniaque se change en sulfate d'ammoniaque et en acide sulfhydrique, qui est décomposé par la chaux et par le peroxyde de fer et retenu à l'état de sulfure.

Le peroxyde est en partie réduit à l'état de fer métallique et en partie transformé en sulfure de fer.

La chaux libre employée en excès et la chaux du sulfate absorbent aussi l'acide carbonique, qui se trouve dans le gaz à l'état de carbonate d'ammoniaque.

Quand on s'aperçoit que les matières épurantes sont épuisées, on les lessive avec de l'eau, qui dissout le sulfate d'ammoniaque, et l'on abandonne à l'air le résidu de fer métallique et de sulfure; il s'oxyde et se retransforme en peroxyde de fer, qu'on fait servir ainsi un grand nombre de fois.

Le gaz pénètre ensuite dans le gazomètre F où il s'accumule; il est envoyé de là dans les conduits de distribution.

609. **Consommation à Paris.** — Il existe maintenant 688,000 mètres de canaux de gaz; il reste 232,000 mètres à canaliser.

Il y avait :

En 1846 — 25,000,000 de m. c. de gaz faits avec 100,000 tonnes de houille.
En 1855 — 37,767,500 mètres cubes. Le nombre de becs était de 227,209
En 1858 — 57,919,800 mètres cubes. » » 307,178

(Traité de chimie de MM. Pelouze et Frémy.)

Le prix du mètre cube était de 43 centimes en 1852 ; il est aujourd'hui de 30 centimes pour l'éclairage particulier et de 15 centimes pour l'éclairage public.

*610. **Machine à gaz.** — M. Ericson en Amérique, et M. Lenoir en France ont construit dans ces temps derniers des machines motrices où la force expansive de la vapeur est remplacée par celle d'un mélange d'air et de gaz de l'éclairage. Dans ces machines, il n'existe ni foyer ni chaudière; la combinaison des gaz s'opère par le moyen d'étincelles d'induction, fournies par la machine Ruhmkorff, jaillissant tantôt d'un côté du piston tantôt de l'autre. La vapeur d'eau et l'acide carbonique produits, l'azote de l'air et l'air qui n'a pas été brûlé chassent le piston; ce sont donc, en partie au moins, des machines à gaz dilaté.

Un certain nombre de machines de 1/2 à six chevaux fonctionnent déjà à Paris, mais il est peu probable que ce système détrône la vapeur dans la grande industrie. Le moteur à gaz n'est susceptible d'être employé, quant à présent, que dans les cas où il n'est pas possible d'établir une machine à vapeur, où l'on n'a besoin de force que par intermittences, comme dans la panification mécanique, la fabrication des boutons, l'industrie dite de Paris, etc. Il n'en constitue pas moins une conquête extrêmement importante de la mécanique.

## SULFURE DE CARBONE.

Synonyme : Acide sulfocarbonique.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| C = | 15.78 | — | 6 | — | 75 | — 1v |
| $S^2$ = | 84.22 | — | 32 | — | 400 | — 2v |
| $CS^2$ = | 100.00 | | 38 | | 475 | 2v. |

**Historique.** — Le sulfure de carbone a été découvert en 1796 par Lampadius.

611. **Propriétés physiques.** — Le sulfure de carbone est un liquide très-mobile, incolore, d'une odeur fétide, d'une saveur âcre, doué d'un pouvoir réfringent considérable. Il est très-dilatable; sa densité à 0° est 1.293; elle est de 1.271 à 15°.

Il bout à 45°; la densité de sa vapeur est 2.645. Il s'évapore promptement à la pression ordinaire en produisant un froid considérable; en opérant dans le vide, on congèle le mercure, la température s'abaisse jusqu'à — 58°.

Il ne se dissout pas sensiblement dans l'eau, qui prend cependant son odeur. Il est soluble dans l'alcool et l'éther; il dissout le phosphore, l'iode, et surtout le soufre; nous avons vu, lors de l'étude de ces corps, le parti qu'on tirait de cette solubilité. Il dissout également les corps gras, le caoutchouc, le camphre.

La chaleur ne le détruit pas.

612. **Propriétés chimiques.** — Il prend feu quand on en approche un corps enflammé et il brûle avec une flamme bleue : il se produit de l'acide sulfureux et de l'acide carbonique.

Il s'évapore très-rapidement et il produit, par son mélange avec l'oxygène, avec l'air, avec le bioxyde d'azote et avec beaucoup d'autres composés oxygénés, des mélanges explosifs très-dangereux, si le volume est un peu considérable.

Soumis à l'action de l'hydrogène naissant, il fournit de l'acide sulfhydrique, un corps huileux et un corps cristallisé dans lequel un équivalent de soufre est remplacé par un équivalent d'hydrogène (M. Girard).

Lorsqu'on le dirige en vapeurs sur des métaux chauffés au

rouge, il est décomposé et donne du charbon et des sulfures. Avec les bases puissantes, comme la baryte et la chaux, on obtient un mélange de sulfure et de carbonate. Si la base est faible, comme l'oxyde de fer, d'étain, il se produit un sulfure et un mélange d'acide sulfureux et d'acide carbonique.

C'est un agent de sulfuration énergique : les sulfures de bore et de silicium se préparent en faisant agir le sulfure de carbone sur un mélange d'acide borique ou d'acide silicique et de charbon.

Le chlore sec le change en chlorure de carbone, $C^2 Cl^4$.

613. Il se dissout dans la potasse et dans la soude, en donnant du carbonate et du sulfocarbonate de ces bases $MS, CS^2$.

Il fournit, avec ces mêmes bases dissoutes dans l'alcool, du xanthate alcalin :

$$\left.\begin{matrix} C^4 H^5 O \\ M O \end{matrix}\right\} 2\,C S^2.$$

L'ammoniaque fournit divers produits, entre autres, du sulfocarbonate.

Le sulfure de carbone est tout à fait comparable à l'acide carbonique; il forme des sels analogues aux carbonates, et souvent isomorphes avec eux et des composés intermédiaires dans lesquels le soufre est en partie remplacé par l'oxygène.

Les formules générales de ces sels sont :

$$MS, CS^2$$
$$MO, CS^2$$
$$MS, CO^2.$$

**Composition.** On la détermine par divers procédés; les moyens eudiométriques peuvent être employés, mais il est préférable de se servir de la méthode suivante.

*614. 1° **Dosage du carbone**[1]. — On emploie le procédé général qui sert au dosage du carbone dans les matières organiques, procédé dont nous n'énonçons que les principes[1]. On fait passer un poids connu de vapeur de sulfure de carbone

[1] On trouvera quelques détails sur ce sujet à l'analyse de l'acide cyanhydrique (693).

sur de l'oxyde de cuivre chauffé au rouge dans un tube en verre vert, et l'on recueille l'acide carbonique dans un tube de Liebig pesé contenant de la potasse en dissolution.

Pour faire l'opération, on introduit une petite quantité de sulfure de carbone dans une ampoule tarée qu'on ferme ensuite à la lampe et qu'on pèse de nouveau.

On refroidit cette ampoule dans un mélange de glace et de sel et, au moment de l'introduire dans le tube à combustion, on casse la pointe effilée.

Il faut avoir soin de placer à la partie antérieure du tube une colonne de $10^{cm}$ de litharge pour retenir l'acide sulfureux, qui, sans cette précaution, se dissoudrait dans la potasse, comme l'acide carbonique.

* 615. 2° **Dosage du soufre.** — L'opération se fait dans un tube à combustion ayant $0^{m}6$ de longueur; on met dans la partie fermée une couche de $0^{m}08$ d'un mélange intime de 5 p. de carbonate de potasse ou de soude et de 1 p. de chlorate de potasse; on introduit l'ampoule contenant le sulfure de carbone, puis on finit de remplir le tube avec du carbonate de potasse ou de soude.

On porte le carbonate au rouge, en commençant à chauffer vers la partie ouverte du tube, puis on dirige avec une extrême lenteur sur ce sel la vapeur du sulfure de carbone. Il se forme un mélange de sulfure, de sulfite et d'hyposulfite. Quand la matière est toute décomposée, on chauffe le mélange de chlorate et de carbonate qui dégage de l'oxygène et change tous ces sels en sulfates. On introduit le tube encore chaud, par la pointe fermée, dans un verre à pied contenant de l'eau distillée; le tube se fendille et la matière tombe dans l'eau et s'y dissout. On ajoute de l'acide chlorhydrique, on précipite par le chlorure de barium, on sèche, et on pèse le sulfate de baryte.

Cette analyse montre que la matière analysée ne contient que du soufre et du carbone, car on trouve que 100 de substance renferment :

| | |
|---|---|
| 15.78 | carbone |
| et 84.22 | soufre |
| 100.00 | |

En rapportant cette combinaison à 6 de carbone, on a pour sa composition :

$$\begin{aligned} C &= 6 \\ S^2 &= 32 \\ \hline CS^2 &= 38 \end{aligned}$$

* 616. **Équivalent.** $CS^2$ est la formule et 38 est l'équivalent du sulfure de carbone, parce que ce composé, ayant les propriétés et le rôle chimique de l'acide carbonique, doit être représenté par la formule correspondante à celle de l'acide carbonique $CO^2$.

Cette formule correspond à deux volumes :
En effet, si l'on ajoute

| | |
|---|---|
| le poids d'un volume de carbone. . . . | 0.829 |
| au poids de deux volumes de soufre. . . | 4.440 |
| On obtient le nombre. . | 5.269 |

qui est sensiblement le double de la densité du sulfure de carbone 2.645.

Il est bien entendu que si l'on admettait pour la formule de l'acide carbonique la formule plus rationnelle $C^2O^4$, il faudrait doubler également celle du sulfure de carbone qui deviendrait $C^2S^4$ [1].

[1] Berzélius s'est servi, pour déterminer la composition du sulfure de carbone, d'un procédé différent du précédent; ce moyen est très-bon entre des mains habiles, mais son exécution est trop difficile pour qu'on puisse le recommander. Il consiste à faire passer du sulfure de carbone dans un tube de porcelaine contenant du peroxyde de fer et chauffé au rouge. L'autre extrémité du tube de porcelaine est adaptée à un tube en verre, portant dans son milieu un renflement qu'on entoure d'un mélange réfrigérant, et se rendant sur le mercure.

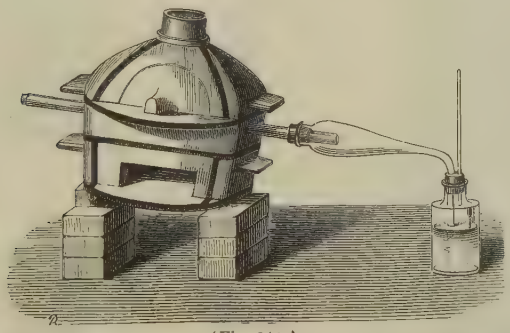
Si l'on parvient à chauffer assez lentement le sulfure de carbone, ce corps se décompose totalement sur l'oxyde de fer et on ne condense rien dans le renflement; mais ce résultat est fort difficile à atteindre.

Supposons qu'il en soit ainsi : on mesure les gaz sulfureux et carbonique recueillis, on absorbe l'acide sulfureux par le borax et on mesure l'acide carbonique, résidu (opérations longues et difficiles). Il faut ensuite retirer l'oxyde de fer du tube, le dissoudre dans l'eau régale pour transformer en acide sulfurique le soufre absorbé, doser ce soufre à l'état de sulfate de baryte et ajouter son poids à celui qui était dans l'acide sulfureux.

**Préparation.** — On l'obtient par l'union directe du soufre et du carbone, ou par la décomposition de plusieurs composés sulfurés organiques.

Pour le préparer, on a toujours recours au premier moyen. On fait réagir la vapeur du soufre sur de la braise ou sur du charbon débarrassé, par la calcination, de composés hydrogénés et oxygénés.

617. 1° **Procédé de laboratoire.** — On place la braise dans un tube de porcelaine légèrement incliné, fermé d'un côté par un bouchon en liége et adapté de l'autre côté à une allonge dont le bec plonge de quelques millièmes dans de l'eau contenue dans un flacon en verre muni d'un tube de dégagement (*fig.* 241).



(Fig. 241.)

Quand le charbon est porté au rouge, on jette de temps en temps du soufre en petits fragments dans le tube, et on le referme aussitôt.

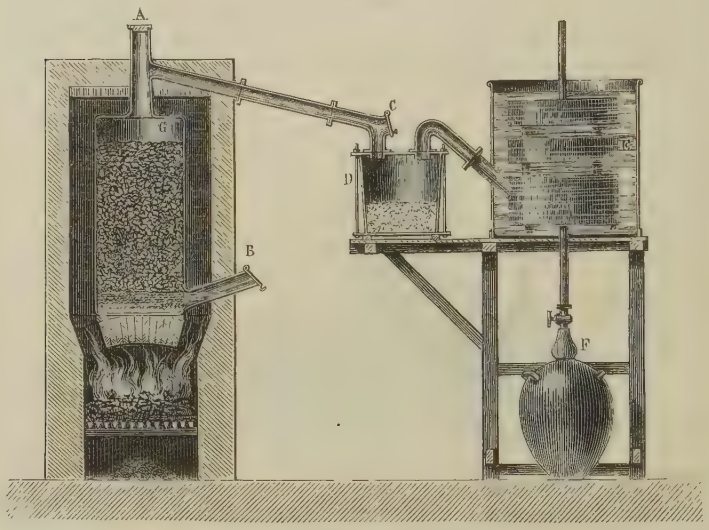
Le soufre fond, se vaporise, réagit sur le charbon et forme du sulfure de carbone en vapeurs qui, refroidi dans l'allonge et dans le flacon, se condense au fond de l'eau sous forme d'un liquide insoluble, très-dense, coloré en jaune par un excès de soufre.

Une petite portion de sulfure s'échappe en vapeurs avec de l'acide sulfhydrique, de l'oxyde de carbone et des carbures d'hydrogène; du soufre se condense dans l'allonge.

On sépare le sulfure condensé au moyen d'une pipette, ou

mieux en jetant l'eau et le sulfure dans un entonnoir dont le goulot est bouché avec le doigt. Quand les deux liquides sont séparés, on fait écouler le liquide inférieur, on le sèche sur du chlorure de calcium fondu et on le distille au bain-marie pour séparer le soufre.

618. 2° **Procédé industriel.** — On fabrique aujourd'hui ce corps sur une grande échelle. L'appareil suivant, dû à M. Gérard de Grenelle, en fournit 250 kilogrammes par jour (*fig.* 242).




(Fig. 242.)

G. Cylindre en fonte rempli de braise.

A. Ouverture par laquelle on introduit le charbon.

B. Ouverture par lequelle on jette le soufre quand la cornue est chaude.

D. Vase où se condense le soufre entraîné.

E. Réfrigérant entouré d'eau froide, composé de trois cylindres superposés.

Le sulfure de carbone ne s'écoule pas d'une façon continue dans la bonbonne F. Lorsqu'on le recueille, on ferme un obtu-

teur placé en C, parce que l'air, en rentrant dans les parties chaudes de l'appareil, occasionnerait des détonations.

619. **Emplois.** — Le prix de cette matière s'est abaissé de 60 fr. le kilogramme à 70 centimes.

Le sulfure de carbone a été proposé pour enlever la matière grasse qui est sur la toison des moutons et celle qui est dans les graines oléagineuses, pour dissoudre les résines, le phosphore ordinaire, le soufre, le caoutchouc, etc. Quand le sulfure a produit l'effet utile on le distille, et théoriquement il sert indéfiniment.

On l'utilise surtout pour séparer le phosphore ordinaire dans la fabrication du phosphore rouge, et pour dissoudre le soufre dans la fabrication du caoutchouc vulcanisé.

Le caoutchouc naturel est mou et il se colle à lui-même quand la température est élevée; il est rigide et dur quand la température est basse. On lui enlève ces défauts en le combinant au soufre, en le *vulcanisant* (c'est le terme admis). Un des procédés de vulcanisation consiste à dissoudre ou du moins à délayer dans le sulfure de carbone le soufre et le caoutchouc pour faciliter leur union.

# CYANOGÈNE.

Synonyme : Azoture de carbone.

$C^2\,Az$ ou $Cy = 26$

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $C^2$ = | 46.15 | — | 12 | — | 150 | — $2^v$ |
| Az = | 53.85 | — | 14 | — | 175 | — $2^v$ |
| $C^2\,Az$ = | 100.00 | — | 26 | — | 325 | — $2^v$ |

620. **Historique.** — Son nom est tiré de deux mots grecs (κυανός bleu, γεννάω j'engendre), parce qu'il entre dans la composition du bleu de Prusse.

Le bleu de Prusse est d'ailleurs le premier composé cyanique connu. En 1704, Diesbach, fabricant de couleurs à Berlin, traitant du sulfate de fer par un alcali pour en retirer du peroxyde de fer, obtint, au lieu de la matière ocreuse qu'il avait l'habitude de préparer ainsi, une substance bleue très-belle.

Dippel, pharmacien de cette ville, consulté sur cette réaction inattendue, reconnut que la cause de ce phénomène était l'impureté de l'alcali employé, et que le fait se reproduisait lorsqu'on faisait usage de potasse préparée en présence de matières animales. En 1724, Woodward décrivit un procédé de préparation du bleu de Prusse qu'on suit encore à peu près aujourd'hui.

Scheele pensait que le bleu de Prusse était un sel, et fut étonné de n'en pas extraire un acide par l'action de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique. Il eut alors l'idée d'ajouter du zinc au mélange et il obtint aussitôt un gaz répandant l'odeur d'amandes amères et brûlant avec production d'acide carbonique; il nomma ce gaz *l'acide prussique*.

Berthollet annonça que l'acide prussique contenait, outre le carbone, de l'azote, de l'hydrogène et de l'oxygène. Gay-

Lussac fit voir que l'oxygène provenait de l'humidité, et que cet acide ne renfermait que du carbone, de l'azote et de l'hydrogène.

Il entreprit alors l'étude détaillée de cet acide et de ses dérivés métalliques, et il en tira cette conséquence inattendue que, dans tous ces corps, 2 équivalents de carbone et 1 équivalent d'azote étaient intimement soudés, et que la molécule ($C^2$ Az) sortait de sa combinaison avec l'hydrogène et avec les métaux sans se détruire, y rentrait sans se réduire en ses deux éléments, qu'elle se comportait, en un mot, comme un corps simple, et spécialement comme le chlore, le brome et l'iode. De là le nom simple de *cyanogène*, et le symbole Cy = $C^2$ Az par lesquels on désigne ce corps composé jouant le rôle de corps simple, *ce radical* composé.

Le cyanogène est le premier radical composé qui ait été isolé. Cette remarquable découverte, opérée en 1815, a exercé une influence considérable sur les progrès de la chimie.

621. **Propriétés physiques.** — Le cyanogène est un gaz incolore, doué d'une odeur vive particulière, ne rappelant celle du kirsch que lorsqu'il renferme de l'acide prussique. Sa densité est 1.806.

Il se liquéfie quand on le soumet au froid que produit l'évaporation rapide de l'acide sulfureux, ou bien quand on le comprime à 4 atmosphères environ (*fig.* 243).

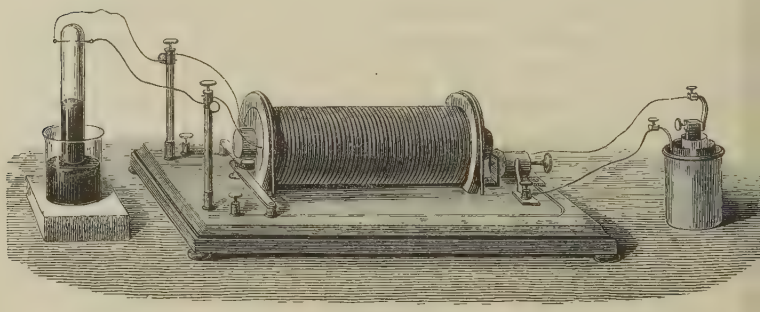
(Fig. 243.)

L'opération se réalise sans difficulté en chauffant dans un tube recourbé et scellé à la lampe 15 à 20 grammes de cyanure de mercure bien desséché, et en refroidissant l'autre branche

dans un mélange de glace et de sel. Il se condense un liquide incolore, très-mobile dont la densité est de 0.86, qui se solidifie dans un mélange frégorifique ou quand on souffle vivement sur lui.

L'eau dissout 4 fois son volume de cyanogène; sa dissolution s'altère rapidement. L'alcool en dissout 23 fois son volume.

**Propriétés chimiques.** — Le cyanogène ne se détruit pas en passant dans un tube rouge, mais il fournit de l'azote quand on le dirige sur du fer fortement incandescent : ce métal se recouvre de charbon et devient cassant. Une série d'étincelles électriques longtemps prolongée le décompose partiellement : du carbone se dépose sur les parois et le volume ne change pas (*fig.* 244).



(Fig. 244.)

622. **Caractère distinctif. Action de l'oxygène.** — Le cyanogène prend feu par le contact d'un corps enflammé ; sa flamme est pourpre à l'intérieur et verte à l'extérieur : ce caractère spécifie parfaitement le cyanogène. On obtient dans cette combustion de l'azote et de l'acide carbonique.

Un mélange de ce gaz et d'oxygène s'enflamme avec une vive détonation par la chaleur ou par l'étincelle électrique. Outre l'acide carbonique et l'azote, on obtient des traces de vapeurs nitreuses ou d'azotate de mercure, si l'on opère sur ce métal (626).

623. **Action des autres corps.** — Le cyanogène ne se com-

bine pas directement aux métalloïdes, mais il forme avec ces corps des composés bien définis, si l'on emploie des moyens indirects.

Ce corps s'unit directement avec les métaux alcalins pour former des cyanures analogues aux chlorures correspondants; la réaction peut se faire dans une cloche courbe : elle s'accompagne de chaleur et même de lumière. Le cyanogène se combine indirectement à la plupart des métaux.

* 624. **Altération de la solution.** — La solution aqueuse de cyanogène s'altère avec rapidité sous l'influence de la lumière. Elle brunit d'abord, puis elle dépose bientôt des flocons bruns qui paraissent formés par les éléments de l'eau et ceux du cyanogène. L'eau perd peu à peu l'odeur du cyanogène et devient alcaline. Elle contient de l'acide carbonique, de l'acide cyanhydrique, de l'acide formique, de l'ammoniaque, de l'oxalate d'ammoniaque, de l'urée (Wöhler).

Les égalités suivantes donnent une idée de la formation de ces corps.

1°. Le cyanogène et l'eau réunis peuvent former les éléments de l'oxalate d'ammoniaque :

$$C^2\,Az + 4\,HO = Az\,H^4O,\,C^2O^3$$
oxalate d'ammoniaque.

2°. L'acide oxalique renferme ceux de l'acide carbonique et de l'acide formique :

$$2\,(C^2O^3HO) = 2\,CO^2 + C^2HO^3HO$$
acide formique.

3°. L'acide carbonique et l'ammoniaque, en perdant de l'eau, renferment les éléments de l'urée :

$$2\,(Az\,H^4O,\,CO^2) = C^2O^2Az^2H^4 + 4\,HO$$
carbonate d'ammoniaque. urée.

4°. Le formiate d'ammoniaque, en perdant de l'eau, fournit les éléments de l'acide cyanhydrique :

$$Az\,H^4O,\,C^2HO^3 = C^2Az\,H + 4\,HO$$
formiate d'ammoniaque. acide cyanhydrique.

* 625. **Action de l'acide sulfhydrique.** — Le cyanogène et l'acide sulfhydrique s'unissent en présence de l'eau et donnent, suivant que le premier ou le second est en excès, les composés cristallisés dont les formules sont :

$$Cy, HS$$
$$\text{et } Cy, 2HS$$

**Action des alcalis.** — Les solutions alcalines se comportent avec ce gaz comme avec le chlore; en effet l'on a :

$$2Cy + 2KO = \underset{\text{cyanure}}{KCy} + \underset{\text{cyanate.}}{KO, CyO.}$$

$$2Cl + 2KO = \underset{\text{chlorure}}{KCl} + \underset{\text{hypochlorite.}}{KOClO.}$$

* 626. **Composition. Combustion du cyanogène dans l'eudiomètre par l'oxygène.**

On introduit dans l'eudiomètre à mercure (*fig.* 245)

100 volumes de cyanogène
et 300 — oxygène
400

et l'on fait passer l'étincelle.

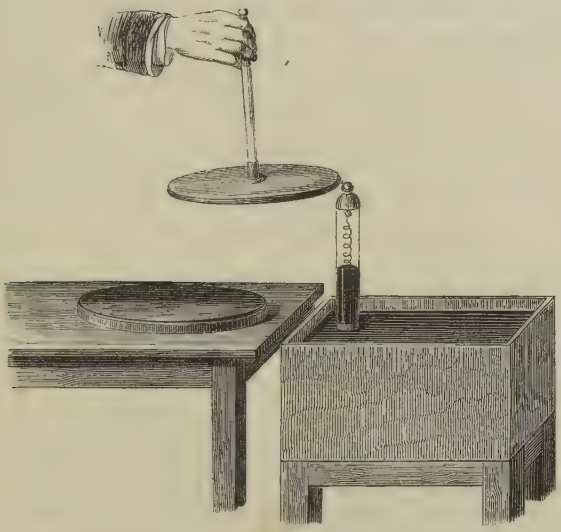
Le volume ne varie pas : on l'agite avec une solution de potasse qui absorbe 200 volumes d'acide carbonique.

Donc : 1°, 100 volumes de cyanogène contiennent 100 volumes de carbone. Les 200 volumes restant sont agités avec l'acide pyrogallique et la potasse, qui en dissolvent 100 volumes et laissent 100 volumes d'azote.

2° 100 volumes de cyanogène contiennent 100 volumes d'azote.

Ce mode d'analyse présente deux causes d'erreur. 1° Il se produit une petite quantité de protonitrate de mercure, ce qui occasionne une légère erreur, mais on peut la considérer comme négligeable [1].

[1] Cette perte d'azote a lieu toutes les fois qu'on brûle des gaz azotés ; mais elle est toujours négligeable quand le mélange contient une proportion notable de gaz ne disparaissant pas dans la combustion.



(Fig. 245.)

2° La combustion est quelquefois incomplète. On évitera cette erreur en ajoutant au mélange gazeux son volume environ de gaz oxygène et hydrogène retirés de l'eau par l'action de la pile. Ces gaz détonent par l'étincelle et entraînent la réaction de l'oxygène sur le cyanogène. Comme ils brûlent sans résidu, ils ne troublent pas les résultats de l'analyse.

En conséquence, 1 volume de cyanogène est formé :

de 1 volume de carbone
et de 1 volume d'azote.

Ce mode de condensation est anormal, mais le cyanogène est un radical et non un composé ordinaire.

**Vérification.** — Les densités de ces corps vérifient ces résultats :

| | |
|---|---|
| 1 volume carbone pèse. . . . . | 0,829 |
| 1 volume azote pèse . . . . . | 0,972. |
| la somme. . . . . | 1,801 |

se confond sensiblement avec le nombre qui exprime la densité du cyanogène.

*627. **Équivalent du cyanogène.** — La formule et l'équivalent du cyanogène sont,

$$C\,Az\,\tfrac{1}{2} = 13,$$
$$C^2\,Az = 26$$

ou leurs multiples.

Pour déterminer cette formule et l'équivalent exacts, on a cherché la quantité de cyanogène qui s'unit à 39 K, 23 Na, 20 Ca etc.

On a trouvé que c'était le poids 26 de cyanogène : en conséquence, 26 est l'équivalent du cyanogène, et $C^2\,Az$ est sa formule.

L'analogie des cyanures alcalins et de l'acide cyanhydrique avec les chlorures alcalins et l'acide chlorhydrique ne laisse aucun doute sur ce point, parce que dans ces composés 26 de cyanogène remplacent 35,5 de chlore, 80 de brome, 127 d'iode.

On peut aussi déterminer la composition du cyanogène par les procédés de l'analyse organique. Dans ce cas, on n'agit pas sur le cyanogène, mais sur le cyanure de mercure pur et sec.

*628. **Mode de production du cyanogène.** — Le carbone et l'azote ne se combinent pas directement pour former les cyanures.

Ces composés s'obtiennent :

1° En calcinant avec du carbonate de potasse les matières organiques azotées ou le charbon azoté provenant de la carbonisation de ces matières. Il se dégage de l'oxyde de carbone et il se forme du cyanure de potassium KCy, qu'on sépare au moyen de l'eau, et qu'on change en ferrocyanure de potassium (prussiate jaune) en le faisant bouillir avec du fer dans des vases en fonte.

Ce dernier sel très-important a pour formule :

$$FeCy + 2\,KCy + 3\,HO.$$

2° En dirigeant de l'air, débarrassé d'oxygène par son passage dans une colonne de charbon, à travers un mélange de charbon et de carbonate de potasse, de baryte etc., puis en continuant comme au 1°.

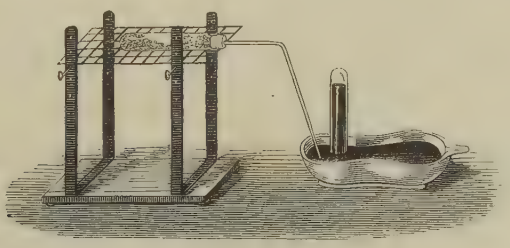
3° Par l'action de l'ammoniaque sur le charbon rouge (248).

Une fois qu'on s'est procuré le prussiate jaune on fait bouillir sa solution avec une solution de sulfate de mercure HgO, $SO^3$ et on laisse refroidir. Il se dépose des cristaux de cyanure de mercure HgCy.

629. **Préparation.** — On décompose par la chaleur le cyanure de mercure,

$$HgCy = Hg + Cy.$$

On commence par dessécher complétement le cyanure de mercure finement pulvérisé, puis on l'introduit dans un tube en verre horizontal placé sur une grille en fils de fer (*fig.* 246).



(Fig. 246.)

On chauffe à 300° ou 350°. Le mercure reste dans la partie antérieure du tube et le cyanogène se dégage; on recueille ce dernier sur la cuve à mercure.

Le cyanure de mercure ne se détruit pas intégralement avec la simplicité qu'exprime l'égalité précédente. Il reste dans le tube une matière brune qu'on avait considérée d'abord comme du charbon, mais l'analyse a montré qu'elle renferme de l'azote et que le carbone et l'azote s'y trouvent dans le même rapport que dans le cyanogène.

On en obtient des quantités variables suivant la température de calcination. Son étude laisse beaucoup à désirer, mais on a des raisons pour croire que c'est du cyanogène condensé, un polymère du cyanogène n ($C^2Az$) (111).

Si le cyanure est humide, on obtient divers produits et notamment du carbonate et du cyanhydrate d'ammoniaque (462).

On prépare le cyanogène en plus grande quantité par l'action de la chaleur sur un mélange de trois parties de bichlorure de mercure et de deux parties de prussiate jaune, ou mieux, de cyanure de potassium, si l'on tient à ce que le gaz ne renferme pas une petite quantité d'azote.

## ACIDE CYANHYDRIQUE.

Synonyme : Acide prussique.

$C^2AzH$ ou $CyH = 27$.

| | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $C^2$ = | 44.44 | — 12 | — 150 | — | $Cy = 2^v$ | |
| Az = | 51.86 | — 14 | — 175 | — | | |
| H = | 3.70 | — 1 | — 12,50 | — H | $= 2^v$ | |
| $CyH$ = | 100.00 | 27 | 337.50 | | $4^v$ | |

**Historique.** — Il paraît que les prêtres d'Égypte connaissaient cet acide et qu'ils s'en servaient pour empoisonner les initiés qui trahissaient leurs secrets. Cela n'a rien d'improbable, parce que ce corps existe tout formé dans les feuilles du pêcher et surtout du laurier-cerise, et dans les amandes amères des fruits à noyaux.

En 1782, Scheele l'obtint mêlé à de l'eau. En 1811, Gay-Lussac le prépara à l'état de pureté.

630. **Propriétés physiques.** — C'est un liquide incolore et très-mobile. Il est doué de l'odeur d'amandes amères : c'est lui qui la leur communique.

Sa densité est 0,697 à 18°. Il se solidifie à — 15° en fibres soyeuses. Il bout à + 26° 5; il s'évapore avec une telle rapidité dans un courant d'air qu'il en résulte un froid capable de solidifier la partie qui ne s'est pas réduite en vapeur.

La densité de sa vapeur est 0.967.

631. **Action toxique.** — C'est le poison le plus violent et le plus rapide qu'on connaisse. Quand on respire de l'air qui en contient de faibles quantités, on est pris de maux de tête, d'étourdissements, de serrement de poitrine.

Sa vapeur pure et surtout l'acide liquide foudroient instantanément.

Magendie s'exprime ainsi : « L'extrémité d'un tube de verre, « trempée légèrement dans un flacon contenant quelques « gouttes d'acide prussique pur, fut transportée immédiate- « ment dans la gueule d'un chien vigoureux : à peine le tube « avait-il touché la langue que l'animal fit deux ou trois grandes « aspirations précipitées et tomba raide mort. »

Cet acide se dissout dans l'eau en toutes proportions; il est également soluble dans l'alcool et dans l'éther.

632. **Altération.**—Il ne peut pas être conservé, même dans le vide; il se change en une matière brune solide, mal définie. La lumière active la réaction; des traces d'acide lui donnent de la stabilité.

Suivant M. Millon, la cause de l'altération est la production d'une petite quantité d'ammoniaque; les acides favorisent sa conservation parce qu'ils saturent cette base.

633. **Action des métalloïdes.** — L'acide cyanhydrique prend feu au contact d'un corps enflammé. Il se transforme en azote, en acide carbonique et en eau.

Le chlore l'attaque au soleil : il s'empare de l'hydrogène pour former de l'acide chlorhydrique et du chlorure de cyanogène solide. Le brome réagit sur lui d'une façon analogue.

634. **Action des métaux.** — Cet acide se comporte avec les métaux comme l'acide chlorhydrique (*fig.* 247).

(Fig. 247.)

Quand on le chauffe avec du potassium ou avec un autre métal alcalin, on obtient du cyanure alcalin et un volume d'hydrogène égal à la moitié du volume de l'acide consommé.

635. **Action de l'eau.** — Sa solution s'altère et noircit surtout en présence de la lumière; aussi la conserve-t-on dans des flacons en verre noir.

636. **Action des acides.** — Les acides forts, et notamment l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique, fixent sur lui les éléments de l'eau et donnent de l'ammoniaque et de l'acide formique.

La réaction est la suivante :

$$C^2AzH + 4HO = C^2HO^3 + AzH^4O.$$

Quand on mélange l'acide cyanhydrique et l'acide chlorhydrique en solutions concentrées, la température s'élève; la liqueur dépose par le refroidissement du chlorhydrate d'ammoniaque et l'acide formique reste dissous.

Cette attaque de l'acide prussique par les éléments de l'eau a lieu naturellement dans la décomposition spontanée de sa solution aqueuse, car elle contient toujours du formiate d'ammoniaque. A une température élevée, la réaction inverse a lieu : en effet ce dernier sel, chauffé vers 200°, régénère les éléments qui l'ont formé :

$$AzH^4O,C^2HO^3 = 4HO + C^2AzH.$$

(M. Pelouze).

637. **Action des bases.** — L'acide cyanhydrique est un acide extrêmement faible, qui ne décompose pas les borates ni les carbonates.

Il attaque les alcalis caustiques et perd son odeur. La réaction est la même que celle de l'acide chlorhydrique :

$$KO + HCy = KCy + HO$$
$$KO + HCl = KCl + HO$$

Si l'on fait bouillir un cyanure alcalin avec un excès de base on obtient encore une fixation d'eau.

$$KC^2Az + KO + 3HO = KO,C^2HO^3 + AzH^3$$

Certains cyanures sont isomorphes avec les chlorures correspondants et l'analogie la plus étroite existe notamment entre le cyanure et le chlorure d'argent (638. 1°).

L'acide prussique réagit avec énergie sur l'oxyde de mercure; le mélange peut devenir incandescent :

$$HCy + HgO = HgCy + HO.$$

638. **Caractères distinctifs.** — L'acide cyanhydrique se reconnaît aux caractères chimiques suivants :

1° On verse dans la liqueur du nitrate d'argent : un précipité blanc se forme. Ce précipité est insoluble dans l'acide azotique et soluble dans l'ammoniaque, l'hyposulfite de soude et le cyanure de potassium.

2° On sature la liqueur par de la potasse en léger excès, puis on ajoute quelques gouttes d'un mélange de sels de protoxyde et de sesquioxyde de fer. Il se forme un précipité mixte d'oxyde de fer et de bleu de Prusse, surtout si l'on chauffe quelques instants. On traite la liqueur par l'acide chlorhydrique qui dissout l'oxyde de fer et laisse le bleu de Prusse. La teinte très-foncée de cette matière rend ce caractère assez commode.

3° La réaction la plus sensible est la suivante :

On chauffe la liqueur dans un petit tube de verre avec quelques gouttes de sulfhydrate d'ammoniaque. Le liquide se colore fortement par suite de la formation d'un composé, nommé le sulfocyanure d'ammonium. Une goutte d'un sel de peroxyde de fer donne dans cette liqueur une coloration rouge très-intense.

*639. **Composition de l'acide cyanhydrique.** — On la détermine par les procédés généraux qui servent à l'analyse des matières organiques.

*Dosage du carbone et de l'hydrogène.* On dirige un poids connu de vapeur d'acide cyanhydrique sur de l'oxyde de cuivre chauffé au rouge dans un tube en verre peu fusible.

L'hydrogène se change en eau et le carbone en acide carbonique.

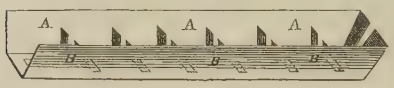
L'azote se dégage à l'état de liberté.

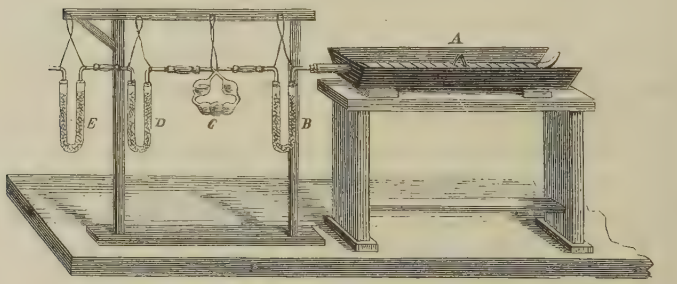
On prend un tube B, en verre vert, ayant une longueur de $60^{cm}$ et un diamètre de $15^{mm}$ environ. On le tire en pointe à l'une

de ses extrémités (*fig.* 248), on le nettoie et on le sèche avec les plus grands soins. On y verse, jusqu'aux $\frac{3}{4}$ de sa longueur, de l'oxyde de cuivre, CuO, qu'on vient de calciner et qui est encore un peu tiède, puis on finit de le remplir avec du cuivre pur réduit par l'hydrogène.

(Fig. 248.)

(Fig. 249.)

On entoure ce tube de clinquant (*fig.* 249) et on le place sur une grille en tôle (*fig.* 250). On adapte au tube A quatre tubes (*fig.* 251). Les

(Fig. 250.)



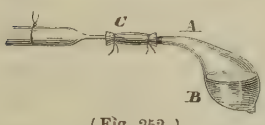
(Fig. 251.)

trois premiers sont pesés. Le premier B renferme de la pierre ponce imbibée d'acide sulfurique; l'eau provenant de la matière organique y sera retenue : l'augmentation de son poids, pendant l'expérience, indiquera la quantité d'eau condensée, et par une proportion, on en conclura le poids d'hydrogène qui était dans la quantité de matière analysée.

Le second C est un tube de Liebig renfermant une solution de potasse, et le troisième D renferme de la potasse solide. L'acide carbonique provenant du charbon de l'acide cyanhydrique sera retenu dans ces tubes, qu'on pèse ensemble avant et après l'expérience.

Le quatrième tube E n'a d'autre but que de s'opposer à ce que de l'air humide ne rentre dans le tube D et n'augmente son poids.

L'acide cyanhydrique étant très-volatil, on en pèse 5 à 6 décigrammes dans une petite ampoule B (*fig.* 252), munie d'une longue pointe A fermée à la lampe; on casse la pointe du tube à combustion et l'on introduit les deux pointes en regard dans un bout de tube de caoutchouc C qu'on serre fortement.

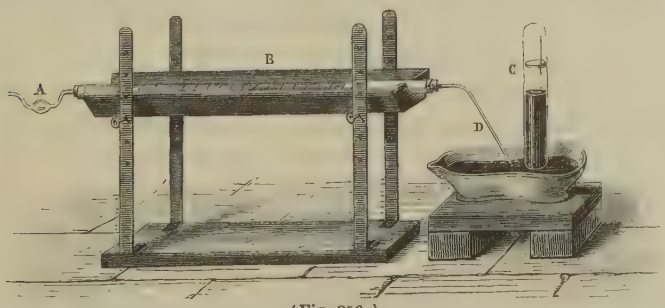


(Fig. 252.)

Quand le tube à combustion est porté au rouge dans toute sa longueur on refroidit l'ampoule et l'on appuie, avec une pince, sur le caoutchouc de façon à casser la pointe A : la vapeur d'acide cyanhydrique passe peu à peu sur l'oxyde de cuivre et ses éléments se brûlent; les composés oxygénés de l'azote formés sont réduits par le cuivre, et l'azote se dégage hors de l'appareil. A la fin surtout, on chauffe légèrement l'ampoule, de façon à vaporiser l'acide avec une très-grande lenteur.

Lorsqu'il ne reste plus de liquide dans l'ampoule, on enlève celle-ci et, au moyen d'un aspirateur placé au bout du tube E, on fait passer de l'air dans l'appareil, afin qu'il ne reste ni acide carbonique ni vapeur d'eau dans le tube à combustion.

*Dosage de l'azote.* On dose l'azote par un procédé analogue à celui qui a été décrit (224) (*fig.* 253). On remplace



(Fig. 253.)

le cuivre placé dans le tube à combustion par de l'oxyde de cuivre pour brûler le carbone et l'hydrogène. On a soin seulement de laisser une colonne d'un décimètre et demi de cuivre

à la partie antérieure, afin de réduire les composés oxygénés de l'azote que l'oxyde de cuivre pourrait former.

* 640. **Équivalent.** — On déduit de cette analyse que l'acide cyanhydrique a pour formule $C^2AzH$, ou l'un de ses multiples $C^4Az^2H^2$, $C^6Az^3H^3$ etc.

Les densités comparées du cyanogène, de l'hydrogène et de l'acide cyanhydrique ne fournissent pas une vérification très-exacte de cette analyse, parce que l'acide cyanhydrique est à une température trop voisine de son point de liquéfaction, mais elles montrent, cependant, que la composition de cet acide ne peut pas être différente de celle que nous venons d'énoncer.

En effet,

| | |
|---|---|
| Si l'on ajoute le poids d'un demi-volume de cyanogène. . . . | 0,903 |
| au poids d'un demi-volume d'hydrogène. . . . . | 0,035 |
| on obtient le nombre. . . . . | 0.938 |

Il résulte de ces nombres qu'un volume d'acide cyanhydrique est formé, sans condensation, par l'union d'un demi-volume de cyanogène et d'un-demi volume d'hydrogène, comme un volume d'acide chlorhydrique est formé, sans condensation, par l'union d'un demi-volume de chlore et d'un-demi volume d'hydrogène.

La décomposition de l'acide cyanhydrique par le potassium gazeux vérifie ce rapport, car un volume d'acide cyanhydrique se détruit, comme un volume d'acide chlorhydrique, en laissant un demi-volume d'hydrogène.

1° Il convient, dès lors, en raison des analogies de l'acide cyanhydrique avec l'acide chlorhydrique, de lui attribuer une formule correspondante, c'est-à-dire la formule H Cy.

2° Cette formule H Cy correspond à 4 volumes, car

$$\begin{aligned} H &= 2^v \\ \text{et } Cy &= 2^v \\ H\,Cy &= 4^v \end{aligned}$$

**Vérification.** D'ailleurs, l'équivalent d'un acide est la quantité de ce corps qui sature un équivalent de base.

Or, pour saturer 4 volumes d'ammoniaque (son équivalent) il faut 4 volumes d'acide cyanhydrique.

3° La formule H Cy correspond au poids 27. Ces 27 sont l'équivalent vrai de l'acide cyanhydrique, car il faut en employer 27 pour saturer 17 d'ammoniaque, équivalent de cette base, ou pour décomposer 47 de potasse, 31 de soude, 28 de chaux, équivalents de ces bases.

**Circonstances où l'on rencontre l'acide cyanhydrique.** — L'acide cyanhydrique existe dans les eaux distillées, préparées avec les amandes amères du pêcher, de l'abricotier, du cerisier, etc., avec les feuilles du laurier cerise, avec les feuilles et les fleurs du pêcher, etc. Le kirsch, l'eau de noyaux lui doivent leur saveur et leur arome.

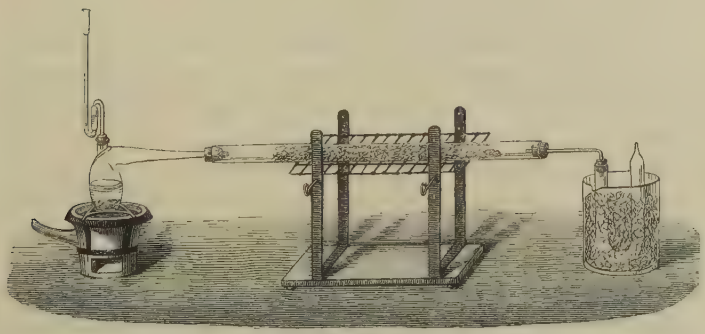
**Préparation.** — On ne l'obtient pas directement avec le carbone et l'hydrogène. Il se produit quelquefois dans la distillation sèche des matières azotées; il résulte de la décomposition du formiate d'ammoniaque par la chaleur.

On le prépare toujours par la réaction d'un cyanure métallique sur un acide.

641. *Acide pur.* 1° On en prépare rapidement quelques centimètres cubes en chauffant 30 grammes de cyanure de mercure sec avec 15 grammes d'acide chlorhydrique en dissolution concentrée.

Le cyanure est placé dans une petite cornue en verre tubulée. On verse l'acide en deux fois par un petit tube en S et l'on chauffe légèrement (*fig.* 254).

$$Hg\,Cy + H\,Cl = Hg\,Cl + H\,Cy.$$



(Fig. 254.)

Le gaz cyanhydrique entraîne de l'acide chlorhydrique et de la vapeur d'eau. On fait passer ce mélange dans un tube horizontal, recouvert de fragments de glace et contenant du marbre dans la première moitié, et du chlorure de calcium dans la seconde. L'acide cyanhydrique n'est pas attaqué par le marbre, tandis que l'acide chlorhydrique est détruit,

$$CaO\,CO^2 + HCl = CaCl + HO + CO^2.$$

L'eau est retenue par le chlorure de calcium.

Au bout de 10 à 15 minutes, la réaction est terminée : on enlève la glace qui entoure le tube horizontal et on la remplace par quelques charbons. L'acide cyanhydrique, condensé sur le marbre et sur le chlorure de calcium, distille; on le recueille dans un tube plongé dans un mélange de glace et de sel.

Il est important de mener l'opération assez vite, et de n'employer qu'une petite quantité d'acide chlorhydrique, pour éviter la formation du formiate d'ammoniaque (636).

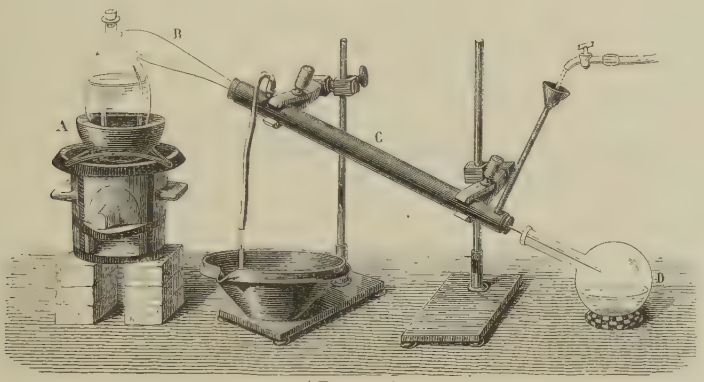
2° M. Wöhler conseille de distiller 10 parties de prussiate jaune, 7 parties d'acide sulfurique concentré et 14 parties d'eau.

La cornue où l'on met ce mélange est inclinée de façon que la vapeur d'eau, entraînée dans le col, retombe sans cesse dans le vase. L'acide cyanhydrique passe dans un flacon, puis dans un tube en U renfermant du chlorure de calcium, plongés dans un bain d'eau à 30°. On le condense dans un tube entouré d'un mélange réfrigérant de glace et de sel.

642. *Acide aqueux.* La préparation de l'acide cyanhydrique aqueux se fait, dans les pharmacies, en distillant 18 parties de cyanure jaune, 9 parties d'acide sulfurique et 12 parties d'eau.

On étend l'acide sulfurique avec l'eau et, quand il est froid, on le verse dans une cornue tubulée qu'on place sur un bain de sable; on y introduit le cyanure en poudre et l'on mêle avec un agitateur en verre; on adapte à la cornue une allonge et un récipient au moyen de bons bouchons. Après 10 à 12 heures on distille doucement; il faut avoir eu soin d'entourer

le récipient de glace : on recueille la majeure partie du liquide (Pessina) (*fig.* 255).




(Fig. 255.)

**Usages.** — L'acide cyanhydrique pur, mêlé à 6 volumes d'eau, constitue l'acide cyanhydrique médicinal. On l'a conseillé surtout pour la guérison des affections nerveuses.

# RÉSUMÉ DE L'ÉTUDE DES MÉTALLOÏDES.

M. Dumas a, dès l'année 1838, dans ses cours publics à la Sorbonne, classé les métalloïdes en familles naturelles, et présenté l'histoire de ces corps d'une manière philosophique, en les réunissant en quatre groupes, au lieu de faire séparément l'étude de chacun d'eux.

643. **Hydrogène.** — Nous avons déjà fait connaissance avec ces familles. L'hydrogène seul n'y est pas compris, et c'est à juste titre, car, à l'exception de son état gazeux, il n'offre ni les caractères physiques ni les propriétés chimiques des métalloïdes. En voici quelques preuves :

L'hydrogène a pour la chaleur une conductibilité beaucoup plus grande que les autres gaz, comme s'il était la vapeur d'un métal, et que les autres gaz fussent les vapeurs des métalloïdes.

L'hydrogène s'unit à l'oxygène, pour donner l'eau HO, comme les métaux s'y unissent, pour former des oxydes correspondants, de même formule générale, RO. En effet, l'eau joue le rôle de base dans l'acide azotique $AzO^5$, HO, dans l'acide sulfurique $S^2O^6$, 2HO, dans l'acide phosphorique $PhO^5$, 3HO, au même titre que l'oxyde de cuivre CuO joue le rôle de base dans l'azotate de cuivre CuO, $AzO^5$, dans le sulfate de cuivre 2CuO, $S^2O^6$, dans le phosphate de cuivre 3CuO, $PhO^5$.

L'eau se combine, il est vrai, avec certaines bases, mais c'est une propriété commune à tous les oxydes métalliques dont la puissance basique est peu considérable; ainsi, l'oxyde de cuivre s'unit à l'ammoniaque, l'oxyde de zinc se combine à la potasse.

L'hydrogène déplace surtout les métaux :

$$K + HO = KO + H.$$

Il est également déplacé par ces corps, car de l'hydrogène, enfermé sous une forte pression avec du nitrate d'argent, précipite l'argent de ce sel :

$$AgO, AzO^5 + H = Ag + AzO^5HO.$$

L'expression de *vapeur métallique*, attribuée par M. Dumas au gaz hydrogène, peint donc parfaitement l'ensemble de ses propriétés.

## PREMIÈRE FAMILLE.

Elle comprend :

| | |
|---|---|
| le fluor, | Fl = 19 |
| le chlore, | Cl = 35.5 |
| le brome, | Br = 80 |
| l'iode, | I = 127. |

C'est la plus naturelle des familles.

644. **Propriété capitale.** — Deux volumes de chacun de ces corps (leur équivalent) forment, avec deux volumes d'hydrogène (son équivalent), quatre volumes (un équivalent) d'un acide énergique, très-avide d'eau.

L'affinité de ces corps pour l'hydrogène et pour les métaux va décroissant du premier au dernier; elle est extrêmement forte dans le fluor, tellement forte qu'on n'est pas parvenu à le séparer de ses combinaisons.

645. **Le fluor s'écarte un peu des autres.** — Les trois derniers corps sont beaucoup plus semblables entre eux qu'ils ne le sont avec le premier. L'acide fluorhydrique attaque l'acide borique et la silice, ce que ne font pas les autres. Le fluorure de calcium est insoluble dans l'eau, tandis que le chlorure, le bromure et l'iodure de calcium sont déliquescents. Inversement, le fluorure d'argent est soluble dans l'eau, tandis que le

chlorure, le bromure et l'iodure correspondants sont insolubles dans ce liquide.

646. **Analogie parfaite des trois autres.** — L'analogie la plus étroite règne entre le chlore, le brome et l'iode; leurs hydracides possèdent les mêmes propriétés; leurs composés binaires sont le plus souvent isomorphes; il en est de même pour les chlorates, les bromates et les iodates.

L'analogie se poursuit jusque dans les caractères de détail; témoins, l'insolubilité du chlorure, du bromure et de l'iodure d'argent dans l'eau, dans les acides, et leur solubilité dans l'hyposulfite de soude.

Les propriétés du brome sont intermédiaires entre celles du chlore et de l'iode.

Ces trois substances attaquent les matières organiques et donnent une foule de composés qui sont, le plus souvent, des produits de substitution de ces corps à l'hydrogène. Ces produits ont entre eux des analogies telles que les propriétés du chlorure permettent de prévoir, à peu près, celles du bromure et de l'iodure correspondant, de fixer, par exemple, leur point d'ébullition.

L'affinité considérable de ces corps pour les métaux fait pressentir que leur union avec les métalloïdes sera difficile à réaliser : en effet, ces quatre corps ne s'unissent pas directement au carbone, et le chlore, le brome, l'iode ne se combinent avec l'oxygène que lorsqu'ils sont à l'état naissant. Leur affinité pour l'oxygène est nécessairement inverse de leur affinité pour l'hydrogène : assez forte chez l'iode, elle est moins grande dans le brome, très-faible dans le chlore, et à peu près nulle chez le fluor, qu'on n'a pas réussi à combiner à l'oxygène.

647. **Résumé.** — Comme ces quatre substances sont à peu près à la tête de la liste des corps comburants, on peut dire que l'ordre *fluor, chlore, brome, iode* est celui de leurs affinités décroissantes.

Le tableau suivant montrera que l'équivalent, la densité, le point de fusion et le point d'ébullition s'élèvent quand l'énergie chimique s'affaiblit.

*Deux* volumes (un équivalent) de chacun d'eux fournissent, avec *deux* volumes (un équivalent) d'hydrogène, *quatre* volumes (un équivalent) d'acide puissant.

| SYMBOLE. | Fl | Cl | Br | I |
|---|---|---|---|---|
| Équivalent en volumes. | Inconnu. | 2v | 2v | 2v |
| Équivalent en poids.... | 19 | 35,5 | 80 | 127 |
| Densité à l'état ordinaire. | Inconnue. | (liq.) 1,33 | (liquide) 3 | (solide) 5 |
| Densité de vapeur..... | » | 2,4 | 5,4 | 8,7 |
| Point d'ébullition..... | » | — 50° | 63° | 175° |
| État physique et couleur. | » | Gaz jaune verdâtre. | Liquide rouge. | Solide gris, vapeur violette, aspect métallique. |
| Affinité pour les métaux. | Forte et décroissante du 1er au dernier. | | | |
| Affinité pour l'oxygène. | Faible et croissante du 1er au dernier. | | | |

## DEUXIÈME FAMILLE.

Elle comprend :

l'oxygène O = 8,00,
le soufre S = 16,00,
le sélénium Se = 39.75,
le tellure Te = 64,50.

648. **Propriété capitale.** — Un volume de chacun de ces corps (leur équivalent) forme, avec deux volumes d'hydrogène (son équivalent), deux volumes (un équivalent) d'un acide faible.

Ces quatre substances ont une forte affinité pour l'hydrogène et pour les métaux. Cette affinité est cependant un peu moindre que celle du corps de la famille précédente.

L'affinité va décroissant du premier au dernier.

649. **L'oxygène s'écarte un peu des autres.** — Le premier de ces corps par son énergie chimique, l'oxygène, doit, comme le fluor (qui était aussi la première des substances de la famille précédente), être mis un peu à part des trois autres.

L'eau H O est un corps inodore, inoffensif, plutôt indifférent qu'acide; les composés correspondants, H S, H Se, H Te, sont très-désagréablement odorants, dangereux, franchement acides. Les oxydes ne se rencontrent pas, d'ordinaire, associés

avec les sulfures, les séléniures et les tellurures. Cependant, on ne peut pas séparer l'oxygène : ainsi, le charbon brûle dans l'oxygène comme dans le soufre, l'oxygène s'extrait du bioxyde de manganèse comme le soufre du bisulfure de fer et, en un mot, les oxydes sont correspondants aux sulfures.

650. **Analogie des trois derniers.** — Quant aux trois autres corps, ils présentent une ressemblance aussi parfaite que le chlore, le brome et l'iode. Ils sont dimorphes, susceptibles de se modifier isomériquement, en fixant ou en perdant de la chaleur. Les sulfures, les séléniures et les tellurures sont le plus souvent associés dans la terre et doués d'un isomorphisme parfait; il en est de même pour les sulfites, les séléniites et les tellurites d'une part, et pour les sulfates, séléniates et tellurates d'une autre.

651. **Résumé.** — Le tableau suivant montrera que l'équivalent, la densité, les points de fusion et d'ébullition croissent en sens inverse de l'énergie chimique.

*Un* volume (un équivalent) de chacun d'eux fournit, avec *deux* volumes (un équivalent) d'hydrogène, *deux* volumes (un équivalent) d'un acide faible.

| SYMBOLE. | O | S | Se | Te |
|---|---|---|---|---|
| Équivalent en volumes. | I$^{v}$ | I$^{v}$ | I$^{v}$ | I$^{v}$ |
| Équivalent en poids ... | 8 | 16 | 39,75 | 64,50 |
| Densité à l'état solide... | Inconnue. | 2,00 | 4,80 | 6,25 |
| Densité de vapeur..... | 1,105 | 2,22 | 5,60 | 8,90 |
| Point de fusion..... | Inconnu. | vers 110° | vers 217° | vers 350° |
| Point d'ébullition..... | Inconnu. | vers 440° | vers 700° | Rouge vif. |
| État physique et couleur. | Gaz incolore. | Solide terne jaune citron. | Solide rouge brun. | Solide gris métallique. |
| Affinité pour les métaux. | Forte et décroissante du premier au dernier. | | | |

## TROISIÈME FAMILLE.

Elle comprend :

| | | |
|---|---|---|
| l'azote, | Az | = 14 |
| le phosphore, | Ph | = 32 |
| l'arsenic, | As | = 75 |
| l'antimoine, | Sb | = 122[1]. |

652. **Propriété capitale.** — Deux volumes d'azote (son équivalent) ou un volume des autres corps (leur équivalent) forment, avec six volumes d'hydrogène, quatre volumes (un équivalent) d'une base (forte s'il s'agit de l'azote, faible s'il s'agit des autres).

Les affinités de ces corps sont moins considérables que celles des précédents.

Ces substances s'unissent aux métalloïdes mieux qu'aux métaux; c'était l'inverse pour les corps des deux premières familles.

L'analogie de l'azote, du phosphore, etc. ne résulte pas seulement de la comparaison des composés que nous avons étudiés. Les travaux de M. Wurtz et de M. Hofmann sur les bases azotées organiques et ceux de MM. Cahours et Hofmann sur les bases phosphorées ont prouvé que cette analogie se poursuit jusque dans les dérivés les plus compliqués.

653. **L'azote s'écarte des trois autres.** — Le premier de ces corps se sépare nettement des autres (comme le fluor et l'oxygène).

Il ne s'unit à l'oxygène que lorsqu'il se trouve à l'état naissant, tandis que les autres se combinent à ce gaz dans les conditionsordinaires.

**Anomalie.** — L'équivalent de l'azote représente deux volumes de vapeur, tandis que l'équivalent des autres représente un seul volume.

[1] On ne peut pas, dans une classification rationnelle, séparer l'antimoine de l'arsenic.

On ne peut pas dédoubler le premier ou doubler les autres, parce qu'alors l'ammoniaque, l'hydrogène phosphoré, etc., qui sont doués d'analogies incontestables, ne seraient plus représentés par des formules analogues, correspondant au même volume de vapeur.

654. **Explication de cette anomalie.** — Cette anomalie disparaîtra peut-être si l'on parvient à élever encore davantage la température à laquelle on peut déterminer la densité des vapeurs; il n'est pas impossible que les densités du phosphore et de l'arsenic, prises à des températures suffisantes, ne soient la moitié des densités fournies par l'expérience aux températures où nous opérons aujourd'hui : l'exemple du soufre (266) donne une certaine vraisemblance à cette opinion.

M. H. Deville, considérant, au contraire, la puissance projective considérable d'un certain nombre de composés détonants de l'azote, tels que le chlorure, l'iodure d'azote et les ammoniures d'or, de platine, d'argent, et rapprochant ce fait de ces autres, que les combinaisons de l'azote ne s'opèrent jamais directement ou par le contact simple de leurs éléments, et qu'en général, les composés oxygénés de l'azote produisent de la chaleur en se détruisant, M. Deville a émis l'hypothèse suivante : il n'est pas impossible que l'azote isolé et l'azote combiné soient deux substances distinctes, qui diffèrent l'une de l'autre par *certaines propriétés*, par la *densité* notamment, et que l'azote double de volume au moment où il sort de ses combinaisons.

Il se passerait dans cette transformation quelque chose d'analogue à ce qui se passe avec les diverses variétés de soufre. Le soufre octaédrique, qui est très-stable, peut *emmagasiner* de la chaleur et devenir soufre *trempé*, soufre *insoluble*. Ces variétés sont peu stables, car M. Regnault a montré que le soufre mou se détruit à 92° en restituant cette chaleur. Il en serait de même pour les composés de l'azote, qui se décomposent avec chaleur; ils seraient peu stables, parce qu'ils contiennent plus de chaleur *latente* qu'il n'en faut pour l'équilibre stable de leurs molécules.

En résumé, si l'on accepte cette explication on comprend :

1° pourquoi l'azote ne produit pas directement de combinaisons (il ne renferme pas la chaleur nécessaire). Si l'azote *naissant* forme ces combinaisons, c'est parce qu'il emprunte de la chaleur aux corps avec lesquels il se trouve, et la fixe dans les composés produits. On comprend 2° pourquoi ces composés sont peu stables, 3° pourquoi ces corps dégagent de la chaleur lorsqu'ils régénèrent l'azote dans leur destruction, 4° comment l'azote possède une densité 0,972, qui représente deux volumes de vapeur pour un équivalent, tandis que les densités du phosphore, de l'arsenic ne représentent qu'un seul volume; car, nous le répétons, l'analogie de ces corps, surtout depuis les travaux de MM. Wurtz, Cahours, Hofmann, est tellement intime qu'on ne peut pas les séparer les uns des autres.

655. **Analogie des trois derniers corps.** — Il existe une très-grande analogie entre les trois derniers corps.

Les phosphates et les arseniates sont isomorphes et toujours associés dans la nature. Les phosphates, les arséniates et les antimoniates sont polybasiques, et les formules de leurs composés sont d'ailleurs correspondantes :

$$\begin{array}{llll} PhO^3 & — & AsO^3 & — & SbO^3 \\ PhO^5 & — & AsO^5 & — & SbO^5 \\ PhCl^3 & — & AsCl^3 & — & SbCl^3 \\ PhCl^5 & — & & & SbCl^5. \end{array}$$

L'acide antimonieux et l'acide antimonique se combinent en toutes proportions, comme les acides phosphoreux et phosphorique. Les affinités de ces corps décroissent du premier au dernier.

656. **Résumé.** — Le tableau suivant montrera que l'équivalent, la densité, les points de fusion et d'ébullition croissent en sens inverse de l'énergie chimique.

*Deux* volumes (un équivalent) d'azote ou *un* volume (un équivalent) des autres fournissent, avec *six* volumes d'hydrogène, *quatre* volumes (un équivalent d'une base (forte dans le cas de l'azote, très-faible s'il s'agit des autres).

| SYMBOLE. | Az | Ph | As | Sb |
|---|---|---|---|---|
| Équivalent en volumes | 2v | Iv | Iv | Inconnue. |
| Équivalent en poids.... | 14 | 31 | 75 | 122 |
| Densité à l'état solide... | Inconnue. | 1,83 | 5,75 | 6,8 |
| Densité de vapeur..... | 0,972 | 4,32 | 10,3 | Inconnue. |
| Point de fusion.... .... | » | 44° | Vers le rouge. | » |
| Point d'ébullition.. .... | » | 290° | Presque au rouge. | » |
| État physique et couleur. | Gaz incolore. | Solide blanc ou rouge. | Solide gris métallique. | Métallique. |
| Affinités générales..... | Moyennes décroissantes du premier au dernier. | | | |

## QUATRIÈME FAMILLE.

Elle comprend :

le carbone . C = 6,00,
le bore. . . Bo = 10,86,
le silicium . Si = 21,00.

On n'est pas encore parvenu à combiner le bore avec l'hydrogène. Les deux autres corps ne s'unissent à ce gaz qu'avec difficulté.

Ce sont les plus réfractaires des métalloïdes : le bore est infusible; le charbon se ramollit, d'après M. Despretz, par la chaleur que produit une pile de 600 éléments; le silicium fond à la température de fusion de la fonte.

Ces trois corps sont fixes.

Ils affectent trois états parfaitement distincts : l'état adamantin, l'état graphitoïde et l'état amorphe.

657. **Le carbone s'écarte des autres.** — Le premier de ces corps, le carbone, semblable en ce point au fluor, à l'oxygène et à l'azote, se distingue nettement des autres; en effet, il fournit des composés oxygénés gazeux, tandis que les autres donnent des matières vitreuses.

Le charbon ne s'unit pas au fluor : le bore et le silicium fournissent, au contraire, deux composés importants, le fluorure de bore et le fluorure de silicium.

658. **Remarque.** — Nous avons insisté sur ce point, que le premier corps de chaque famille, *fluor*, *oxygène*, *azote*, *carbone*, était doué des mêmes propriétés générales que les autres, mais qu'il s'en distinguait par des propriétés spéciales, par des caractères saillants.

On remarquera que ces quatre corps, joints à l'hydrogène, qui ne rentre dans aucune famille, servent à la formation des composés les plus importants à la surface du sol, et sont notamment les éléments essentiels des végétaux et des animaux.

Tout porte à penser que les minéraux des filons arrivent souvent des entrailles de la terre à l'état de fluorure. Le carbone et l'oxygène, unis au calcium, constituent les terrains calcaires qui sont les plus abondants. L'oxygène, l'hydrogène, l'azote et le carbone sont, deux à deux, les éléments de l'eau, de l'air, de l'acide nitrique, de l'ammoniaque, de l'acide carbonique. Enfin, les matières végétales et animales sont formées par le carbone, d'hydrogène et d'oxygène, oumême par ces quatre corps réunis.

## *REMARQUES SUR LES ÉQUIVALENTS DES MÉTALLOÏDES.

659. Il y a une trentaine d'années, le docteur Prout avait prétendu que les équivalents des corps simples sont des multiples exacts de l'équivalent de l'hydrogène.

M. Dumas, dans le but de vérifier ce fait qui, s'il était vrai, aurait une très-grande importance, a repris en 1859 la détermination de l'équivalent des corps simples, et nous avons emprunté à son travail les nombres donnés dans le tableau (9) ainsi que les procédés par lesquels on détermine ces équivalents.

M. Dumas est arrivé à des nombres qui montrent que la loi du docteur Prout n'est pas rigoureuse, mais que les équivalents des corps, constituant une même famille, présentent un certain rapport.

660. PREMIÈRE FAMILLE.

Fluor.... 19 = 19
Chlore... 35,5 = 19 + 16,5
Brome... 80 = 19 + 2 × 16,5 + 28
Iode..... 127 = 19 + 2 × 16,5 + 2 × 28 + 19.

661. DEUXIÈME FAMILLE.

Oxygène. . 8 = 8
Soufre. . . 16 = 8 + 8
Sélénium. . 39.75 = 8 + 8 + 23.75
Tellure. . . 64.50 = 8 + 8 + 23.75 + 24.75.

662. TROISIÈME FAMILLE.

Azote. . . . . 14 = 14
Phosphore. . 31 = 14 + 16,5 + 0,5.
Arsenic. . . . 75 = 14 + 2 × 16,5 + 28
Antimoine. . 122 = 14 + 2 × 16,5 × 2 × 28 + 19.

663. On voit, à l'inspection des équivalents de la première et de la troisième famille, qu'on peut (à une légère correction près faite à l'équivalent de phosphore) représenter leur génération par la même formule :

a
a + d
a + 2 d + d'
a + 2 d + 2 d' + d

Dans l'une et l'autre famille, d = 16.5, d' = 28, d'' = 19.

Si l'on compare terme à terme les équivalents de ces deux familles, on a :

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Série du fluor | 19 | 35.5 | 80 | 127 |
| Série de l'azote | 14 | 31 0 | 75 | 122 |
| | 5. | 4.5 | 5 | 5 |

On verra dans l'étude des métaux que la deuxième famille des métalloïdes présente un rapport analogue avec une famille

de métaux composée du magnésium, du calcium, du strontium, du barium et du plomb.

a = Oxygène ou magnésium
a + 8 = Soufre ou calcium
a + 8 + 23.75 = Sélénium ou strontium
a + 8 + 23.75 + 24,75 = Tellure ou barium
a + 8 + 23.75 + 24.75 + 35 = Osmium[1] ou plomb.

Série de l'oxygène, a = 8. Série du magnésium, a = 12.

[1] L'osmium présente plutôt les propriétés des métalloïdes que celles des métaux.

# * THÉORIE ATOMIQUE [1].

664. **Historique.** — La théorie des atomes est fort ancienne. Il faut remonter jusqu'à cinq cents ans avant J.-C. pour en trouver l'origine dans les discussions qui surgirent, vers cette époque, entre Démocrite et les philosophes de l'école d'Élée.

Démocrite considéra positivement la matière comme n'étant pas divisible à l'infini et il créa le mot *atomes*, pour désigner les particules insécables dont, selon lui, se composent les corps.

Épicure, puis Lucrèce développèrent la théorie atomique qui fit peu de progrès à partir de cette époque et qui était à peu près oubliée, quand Descartes qui niait les atomes, et Gassendi qui admettait leur existence, soutinrent à ce sujet une brillante discussion. Plus tard, Wolf en Allemagne, Swedenborg en Suède, revinrent sur cette question et elle était, on peut le dire, plus obscure que jamais quand, au commencement de ce siècle, Dalton tenta de l'élucider en s'appuyant sur l'expérience et, notamment, sur les faits découverts par Wenzel (82), par Richter (79) et par lui-même (71). Les idées de Dalton sont réunies dans son ouvrage intitulé : *Nouveau système de philosophie chimique*, ouvrage dans lequel l'auteur s'attache à prouver que toutes les découvertes de la chimie s'expliquent sans efforts, si l'on admet que les corps sont formés de *parties infiniment petites*, *insécables*, *et différant par leur poids d'une espèce à l'autre*. Dalton est dès lors considéré, à juste titre, comme le père de la doctrine atomique.

[1] Nous avons donné un résumé succinct de la théorie atomique, pour répondre à l'énoncé suivant du programme : « Notion des poids atomiques ».

On n'a jamais vu, on n'a jamais isolé un atome; c'est donc une théorie, mais il est juste d'ajouter tout de suite que c'est une théorie très-ingénieuse.

En effet, si chaque corps a ses atomes spéciaux, différant par leurs poids et peut-être par d'autres propriétés, on s'explique les dissemblances que les corps présentent entre eux. Si les atomes sont juxtaposés dans les composés et reprennent leur liberté quand les composés se détruisent, on se rend un compte parfait des combinaisons et des décompositions chimiques. Si les atomes sont insécables, la loi des proportions multiples est inévitable (72). Enfin, si ces atomes se déplacent et se remplacent, on est conduit à la loi des équivalents, car il est clair que si les poids des atomes d'oxygène et de chlore sont entre eux comme $a$ et $b$, il faudra faire intervenir précisément $b$ de chlore pour chasser $a$ d'oxygène, ce qui revient à dire que les équivalents ne sont que la représentation des atomes. En un mot, si l'on admet l'existence des atomes, les phénomènes de la chimie se peignent à l'esprit avec une netteté parfaite.

Nous ne parlerons pas des moyens donnés par Dalton pour déterminer le nombre des atomes qui sont dans les corps; ces moyens sont tout à fait hypothétiques.

Les chimistes de l'époque apportèrent un grand nombre de modifications à la manière de voir du savant anglais, mais ils ne firent guère que remplacer des hypothèses par d'autres hypothèses de valeur aussi contestable. Cependant, Gay-Lussac en fournit une très-rationnelle, qui fut rejetée par Dalton, mais qui seule a prévalu.

Pendant la publication du *Nouveau système*, Gay-Lussac fit connaître ses belles recherches sur l'extrême simplicité qui existe, d'une part, entre les volumes des gaz qui se combinent, et, d'autre part, entre ces volumes et le volume du composé gazeux produit (103). Il vit aussitôt que ces lois pouvaient, en quelque sorte, être considérées comme la preuve de la vérité des idées de Dalton, et qu'il suffisait de mettre le mot *atome* en place du mot *volume* pour remonter des faits à la théorie atomique. Quoi de plus rationnel, en effet, que d'admettre qu'un

volume d'oxygène s'unit à deux volumes d'hydrogène pour former l'eau, parce que ce composé résulte de l'union d'un atome d'oxygène avec deux atomes d'hydrogène ?

665. **Base de la théorie atomique.** — Les faits précédents, joints à l'égale compressibilité et à l'égale dilatabilité des gaz, portèrent les chimistes à poser le principe suivant : *les gaz simples renferment le même nombre d'atomes sous des volumes égaux.*

Cet axiome posé, on prit pour point de départ l'eau : on admit que ce composé renferme un atome d'oxygène, et l'on représenta le poids atomique de ce corps simple par 100. Comme l'eau contient deux volumes d'hydrogène pour un volume d'oxygène et comme, d'autre part, 100 d'oxygène sont unis dans ce composé à 12,50 d'hydrogène, on en conclut que 6,25 est le poids atomique de l'hydrogène.

666. **La théorie atomique est contredite par les faits et abandonnée.** — Cette théorie se développa rapidement et elle était presque universellement admise, lorsque le principe sur lequel elle était assise sembla crouler par suite des progrès de la science.

En effet, 1° avant d'avoir pu déterminer la densité de vapeur du soufre, on supposait, en vertu du principe de la théorie (665), que la densité de vapeur de ce corps était égale au double de la densité de l'oxygène, parce que l'analyse de l'acide sulfhydrique, corps analogue à l'eau, et celle de tous les composés sulfurés, montre que ces corps renferment un poids de soufre double du poids d'oxygène contenu dans les oxydes analogues. Or la détermination directe de la densité de vapeur du soufre, opérée vers 500°, prouva que cette densité était, non pas double, mais sextuple de celle de l'oxygène. Il en résultait donc que le poids atomique déduit de la règle était le triple de celui que forçaient d'admettre les analogies chimiques du soufre et de l'oxygène.

2° L'analyse de l'ammoniaque et de ses analogues, le phosphure et l'arséniure d'hydrogène gazeux, prouva qu'il se trouve dans le premier composé, vis-à-vis d'un même volume d'hydrogène, un volume d'azote double du volume de phosphore et d'arsenic qui est dans les deux autres.

Ces découvertes amenèrent la ruine de la théorie des atomes, ruine qui s'accomplit avec d'autant plus de facilité que, concurremment à cette doctrine et à ses côtés, s'était élevée peu à peu une rivale, la théorie *des nombres proportionnels* ou *équivalents*. Berzélius appelait *nombres proportionnels* les nombres indiquant le rapport dans lequel les diverses substances se combinent.

A partir de 1844, la notation par équivalents remplaça la notation par atomes dans les *Annales de chimie* françaises.

667. **Raisons pour lesquelles certains chimistes proposent d'abandonner les équivalents et de revenir aux atomes.** — La notation en équivalents a régné sans conteste jusqu'à ces dernières années, mais, depuis trois ou quatre ans, la notation en atomes reparaît et, disons-le tout de suite, elle reparaît avec des chances de succès.

Ce revirement a sa raison d'être : il tient à ce que, depuis 1844, la face des choses a complétement changé, par suite du développement de la chimie générale, et notamment de la chimie organique.

D'abord, la raison capitale qui avait servi à battre en brèche la théorie atomique, c'est-à-dire l'anomalie que présentait la vapeur de soufre, a cessé d'exister, et le nombre trouvé par MM. Deville et Troost (266) vient, au contraire, donner un solide appui à la théorie, car l'atome du soufre correspond au même volume de vapeur que celui de l'oxygène. L'anomalie qu'offrent les densités de vapeur de l'azote et du phosphore reste, il est vrai, mais l'exemple précédent et les raisons données (654) permettent de supposer qu'il existe des volumes égaux d'azote, de phosphore et d'arsenic dans *l'intérieur* des composés correspondants de ces corps.

D'autre part, on a découvert, en chimie organique, des milliers de corps dont on n'a pas le moyen de fixer l'équivalent, parce qu'ils ne se combinent ni aux acides, ni aux bases.

Enfin, la notation en équivalents ne tient aucun compte des indications que les rapports si simples des volumes des corps qui se combinent semblent nous donner sur leur cons-

titution. Ainsi, l'eau est formée de deux volumes d'hydrogène pour un seul d'oxygène, et cependant nous disons que l'eau renferme un équivalent de chacun de ces corps, etc.

La loi de Dulong et Petit est sacrifiée par la notation en équivalents, pour les corps les mieux définis : l'hydrogène, le carbone, le chlore, le brome, l'iode, l'azote, le phosphore, l'arsenic, le sodium, le potassium et l'argent (675).

Nous allons montrer qu'au contraire, la théorie atomique respecte, à de rares exceptions près, la loi des volumes, des chaleurs spécifiques et de l'isomorphisme, sans délaisser les analogies chimiques.

668. **Unité des atomes.** — L'atome d'hydrogène est, comme son équivalent, égal à l'unité, et représenté par le symbole H.

668. **Première famille des métalloïdes.** — 1 volume d'hydrogène exige 1 volume de chlore pour *se saturer*, car l'acide chlorhydrique formé, outre qu'il est très-stable, est le seul composé du chlore. On en conclut que 1 atome d'hydrogène et 1 atome de chlore s'unissent pour constituer l'acide chlorhydrique. Puisque l'atome d'hydrogène pèse 1 et qu'il s'empare de 35,5 de chlore, on admet que : 1° 35,5 est le poids atomique du chlore (ce poids, étant égal à l'équivalent, est représenté, comme ce dernier, par le symbole Cl) ; 2° le poids atomique de l'acide chlorhydrique est 36,5 ; 3° la formule atomique de cet acide est HCl ; 4° cette formule représente *deux* volumes de vapeur.

Pareillement,

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| l'atome du fluor. . . . . | Fl | = 19 | = 1 | vol. |
| » du brome. . . . . | Br | 80 | = 1 | vol. |
| » de l'iode . . . . . | I | = 127 | = 1 | vol. |

Les poids atomiques de ces corps se confondent donc avec les équivalents.

669. **Deuxième famille.** — 1 volume d'oxygène exige 2 volumes d'hydrogène pour se *saturer*, car l'eau formée est le seul composé stable de l'oxygène et de l'hydrogène. On en conclut qu'il y a dans l'eau un atome d'oxygène et deux atomes d'hydrogène. Puisque les deux atomes d'hydrogène pèsent 2 et

qu'ils se combinent à 16 d'oxygène, on admet que : 1° 16 est le poids atomique de l'oxygène, et l'on représente ce poids par O ; 2° le poids atomique de l'eau est égal à 2 + 16 ou 18 ; 3° la formule de l'eau est $H^2O$ ; 4° cette formule représente *deux* volumes de vapeur, comme celle des hydracides de la première famille.

Pareillement,

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| l'atome du soufre | S | = 32.00 | = | 1 vol. |
| » sélénium | Se | = 79.50 | = | 1 vol. |
| » tellure | Te | = 129.00 | = | 1 vol. |

Donc, les atomes des corps de la deuxième famille des métalloïdes sont égaux au double de leurs équivalents.

670. **Troisième famille.** — 1 volume d'azote et $\frac{1}{2}$ volume de phosphore et d'arsenic s'unissent à 3 volumes d'hydrogène pour former 2 volumes d'ammoniaque, de phosphure et d'arséniure d'hydrogène gazeux.

Comme les raisons données (654) semblent montrer que, *dans l'intérieur de ces composés*, les trois volumes d'hydrogène sont unis à un même volume de l'autre corps, on admet que 1 atome de chacun de ces éléments s'unit à 3 atomes d'hydrogène pour former 2 atomes de chacun des composés cités plus haut. Comme trois atomes d'hydrogène pèsent 3 et que ce poids est uni dans ces composés à 14 d'azote, à 31 de phosphore, à 75 d'arsenic, on en déduit que : 1° 14 d'azote, 31 de phosphore, 75 d'arsenic sont les poids atomiques de ces corps ; et l'on représente ces poids comme leurs équivalents par les symboles Az, Ph, As ; 2° $AzH^3$, $PhH^3$, $AzH^3$ sont les formules des composés hydrogénés ; 3° ces formules représentent *deux* volumes de vapeur,

comme les formules de l'eau et de ses analogues,
comme les formules de l'acide chlorhydrique et de ses analogues.

Les poids atomiques des corps de cette famille sont donc égaux à leurs équivalents.

671. **Remarque.** — Un volume de chlore saturant un volume d'hydrogène, un volume d'oxygène saturant deux volumes

d'hydrogène, un volume de phosphore saturant trois volumes d'hydrogène, on dit que les corps de la première famille sont monatomiques, que les corps de la deuxième sont diatomiques et que les corps de la troisième sont triatomiques.

Le poids atomique du carbone est le double de son équivalent, c'est-à-dire il est égal à 12, parce que c'est le poids 12 de carbone qui s'unit à 4 d'hydrogène dans le protocarbure d'hydrogène et qui entre dans l'acide carbonique. Le carbone est donc tétratomique.

Le bore est considéré comme triatomique et le silicium comme tétratomique.

Les corps composés sont, comme les corps simples, doués d'atomicités différentes. Ainsi, l'hydrogène bicarboné $C^2H^4$ est un corps diatomique. En effet, lorsqu'on l'attaque par le chlore, il forme le composé $C^2H^4Cl^2$, en prenant une quantité de chlore double de celle que prend l'atome d'hydrogène H. Cette diatomicité se remarque dans tous ses dérivés : il donne naissance à un alcool diatomique, découvert par M. Wurtz et nommé par lui le glycol, qui fournit deux séries d'éthers, etc.

Au contraire, l'hydrogène protocarboné est monatomique, car il ne remplace qu'un seul équivalent d'hydrogène et fournit un alcool monatomique.

672. **La formule des composés binaires et des substances organiques représente deux volumes de vapeur.**

Nous venons de constater que :

$$\begin{aligned} H\,O.\ H\,S.\ H\,Se.\ H\,Te &= 2 \text{ vol.} \\ H\,Fl.\ H\,Cl.\ H\,Br.\ H\,I &= 2 \text{ vol.} \\ Az\,H^3.\ Ph\,H^3.\ As\,H^3. &= 2 \text{ vol.} \end{aligned}$$

Comme l'expérience prouve également que les formules $SO^2$ $SO^3$, $CO^2$, $CS^2$, et, en général, celles des composés binaires, dont l'équivalent est fixé par des considérations chimiques, sont égales à 2 vol., on choisit la formule qui représente 2 vol. de vapeur, lorsqu'on manque d'un moyen direct de détermination.

Telle est la raison pour laquelle on attribue

au protoxyde d'azote la formule. . . $Az^2\,\overline{O}$
au bioxyde. . . . . » . . . $Az\,\overline{O}$
à l'acide hypoazotique. . . » . . . $Az\,\overline{O}^2$
à l'hydrogène protocarboné. » . . . $\overline{C}\,H^4$
à l'hydrogène bicarboné. . » . . . $\overline{C}^2\,H^4$
à l'oxyde de carbone. . . . . » . . . $\overline{C}\,\overline{O}$.

Parmi les composés binaires étudiés, on en connaît un dont le poids atomique correspond à 4 vol. : c'est le perchlorure de phosphore $PhCl^5$. Or, M. Cahours a montré que deux des cinq atomes de chlore que contient ce corps, sont beaucoup moins fortement retenus que les trois autres, et il a conclu que la formule rationnelle de cette substance était $PhCl^3 + Cl^2$. On peut donc le considérer comme une sorte de composé ternaire.

Non-seulement les poids atomiques des composés binaires correspondent à 2 vol. de vapeur, mais encore les poids atomiques des substances organiques, qu'elles soient binaires, ternaires ou quaternaires, qu'elles renferment à peine quelques atomes dans leur molécule ou qu'elles en contiennent une grande quantité, ces poids atomiques représentent 2 vol. de vapeur. Cette règle s'étend donc à la grande majorité des corps ; quant à présent, on ne peut pas dire qu'elle s'applique à tous les composés : les poids atomiques de l'acide sulfurique monohydraté et des sels formés par les hydracides, avec l'ammoniaque et les bases analogues, correspondent à 4 vol. On avait pensé que ces exceptions provenaient de ce que ces corps se réduisaient en leurs éléments aux températures où l'on déterminait la densité de vapeur, mais les expériences que font en ce moment MM. Deville et Troost tendent à prouver le contraire.

673. **Le système atomique peint le rôle des corps.** — Dans le système atomique :

l'acide azotique monohydraté a pour formule. $H\,AzO^3$
l'azotate de potasse » » . . . . . $K.Az\,\overline{O}^3$.

le sulfite de potasse neutre a pour formule $K^2, \underline{S}\,\underline{O}^3$.
» » » » acide » » » $(K\,H)\,\underline{S}\,\underline{O}^3$
l'acide sulfurique a pour formule $H^2\,\underline{S}\,\underline{O}^4$
le sulfate de potasse neutre » » » $K^2\,\underline{S}\,\underline{O}^4$
le sulfate » acide » » $(K\,H)\,\underline{S}\,\underline{O}^4$
» » de chaux » » $\underline{Ca}\,\underline{S}\,\underline{O}^4$.

Ces formules (un peu bizarres de prime abord, parce qu'on est habitué à d'autres formules) ont l'avantage de faire saisir : 1° le rapport entre les acides et les sels, 2° le rôle monatomique de l'acide azotique comparé au rôle diatomique de l'acide sulfurique, 3° l'analogie de constitution des sels neutres et des sels acides, 4° le rôle monatomique du potassium comparé au rôle diatomique du calcium, car $\underline{Ca}$ remplace $K^2$ dans le sulfate neutre de potasse et $(K + H)$ dans le bisulfate de potasse.

674. **Simplicité dans la pratique.** — Au point de vue pratique, la notation en atomes simplifie beaucoup les calculs, et permet de ne pas surcharger la mémoire des élèves d'une foule de nombres.

1° Ainsi, au lieu d'apprendre la densité des corps, on la calculera très-simplement.

*a. Corps simples.*

Pour avoir la densité d'un corps simple, on multipliera son poids atomique par la densité de l'hydrogène.

Ex. Oxygène :

$$0{,}0691 \times 16 = 1.105.$$

Chlore :

$$0{,}0691 \times 35{,}5 = 2.44.$$

*b. Corps composés.*

Pour obtenir la densité d'un composé binaire, ou de tout composé représentant 2 volumes de vapeur, on multipliera le poids atomique de ce corps par la densité de l'hydrogène, et on prendra la moitié du produit.

Ex. Eau :

$$0{,}0691 \times 18 = 1{,}244$$
$$\frac{1.244}{2} = 0{,}622$$

675. **Comparaison avec les équivalents.** — Inversement, on rencontre, dans la notation en équivalents, des irrégularités constantes que rien ne justifie, ainsi :

| | |
|---|---|
| H O. H S. H Se. H Te | = 2 vol. |
| H Fl. H Cl. H Br H I | = 4 vol. |
| Az $H^3$. Ph $H^3$. As $H^3$ | = 4 vol. |
| S $O^2$. S $O^3$. C $O^2$ | = 2 vol. |
| $C^2H^4$. $C^4H^4$. | = 4 vol. |

Nous avons vu que la loi des équivalents était tout à fait en désaccord avec la loi de Dulong et Petit. En effet, pour faire coïncider les équivalents *chimiques,* avec les équivalents *thermiques,* il faudrait : 1° doubler l'équivalent du carbone, 2° dédoubler les équivalents des corps les plus importants, l'hydrogène, le chlore, le brome, l'iode, l'azote, le phosphore, l'arsenic, le sodium, le potassium et l'argent, et 3° conserver les autres. Les équivalents sacrifient également la loi de l'isomorphisme (95).

Au contraire, les poids atomiques coïncident avec les équivalents thermiques, à l'exception près du carbone, du bore et du silicium; et si l'on veut bien réfléchir que ces trois corps sont, précisément, ceux qui affectent le plus d'états allotropiques différents, ceux qu'on rencontre aux degrés d'agrégation les plus divers, on admettra peut-être qu'il n'est pas déraisonnable de supposer que la science n'a pas dit son dernier mot sur la chaleur spécifique de ces corps.

En résumé, les poids atomiques, tout en ne sacrifiant pas les analogies chimiques, satisfont, en général, à la loi de l'isomorphisme, à la loi des chaleurs spécifiques et aux lois sur la simplicité des volumes.

Pratiquement, leur emploi simplifie beaucoup l'étude de la chimie, car il conduit, pour les composés binaires que nous avons étudiés, pour les substances organiques et pour la plupart des composés inorganiques, à des formules qui représentent deux volumes de vapeur.

Il est très-facile de passer des équivalents aux poids atomiques : on double les nombres qui représentent les équivalents

de l'oxygène, du soufre, du sélénium, du tellure, du carbone et de tous les métaux, sauf ceux du potassium, du lithium, du sodium et de l'argent. Les autres sont égaux aux équivalents.

Les symboles des poids atomiques, qui sont égaux aux équivalents, sont ceux de ces derniers; pour les autres, on se contente de barrer les symboles des équivalents.

# TABLE DES MATIÈRES.

## NOTIONS PRÉLIMINAIRES.


Pages.

But de la chimie. Son importance..... 1
Idée générale des phénomènes dont la chimie s'occupe..... 2
Distinction entre les phénomènes physiques et les phénomènes chimiques..... 2
Définition du mot *combinaison*..... 3
Distinction des corps en corps simples et en corps composés..... 4
Caractères physiques et organoleptiques qui servent à spécifier les corps. 5


## NOMENCLATURE.


Nomenclature des corps simples..... 7
Distinction des corps simples en métalloïdes et en métaux..... 7
Liste des corps simples, de leurs symboles, de leurs équivalents..... 9
Nomenclature des acides..... 11
Nomenclature des bases, des oxydes neutres..... 13
Nomenclature des sels..... 15
Décomposition des corps composés par la pile..... 17
Nomenclature des composés non oxygénés et non hydrogénés..... 17
Nomenclature des composés hydrogénés..... 19
Nomenclature des composés métalliques..... 20
Anomalies que la nomenclature présente aujourd'hui..... 20
Nomenclature symbolique..... 21
Avantages et inconvénients du système dualistique..... 23
Système unitaire comparé au précédent..... 23.304


## CONSTITUTION DES CORPS.


Cohésion, affinité; définitions..... 26
Atomes, molécules. Définition..... 26
*Dissolution*, ses caractères..... 27

Pages.
Lois de la solubilité des gaz ..... 28
*Cohésion*. Ses caractères. Divers états des corps ..... 29
Circonstances dans lesquelles les corps prennent la forme cristalline ... 30
Méthodes de cristallisation ..... 31
Systèmes cristallins ..... 34
Dimorphisme ..... 39
Isomorphisme ..... 40
*Affinité*. Ses caractères ..... 42
Causes qui modifient l'affinité ..... 43
Lois de Berthollet ..... 44
Force catalytique ..... 48
État naissant ..... 49

## LOIS DE L'AFFINITÉ.

*Loi des poids* ..... 50
*Loi des proportions définies* ..... 52
*Loi des proportions multiples* ..... 53
La matière n'est pas divisible à l'infini ..... 54
*Loi des nombres proportionnels* ..... 55
Unités adoptées ..... 57
*Loi des équivalents* ..... 58
Définition ordinaire. Elle n'est pas générale ..... 60
Loi de Richter ..... 62
Loi de Wenzel ..... 64
Loi de Berzélius ..... 66
Équivalent de l'oxygène des bases ..... 68
Équivalent des acides, des sels, des metaux ..... 69
Exceptions ..... 70
Loi de Dulong et Petit ..... 70
Équivalents des métalloïdes ..... 72
Résumé des équivalents. Définition générale ..... 74
*Lois des volumes* ..... 75
Équivalents en volumes ..... 76
Détermination de l'équivalent pondéral des corps simples par l'équivalent en volumes ..... 77
Problème inverse ..... 78
Détermination de l'équivalent pondéral des composés par leur équivalent en volumes ..... 79
Problème inverse ..... 79
*Isomérie* ..... 80
Allotropie ..... 80
Métamérie ..... 82
Polymérie ..... 83

## OXYGÈNE.


| | Pages. |
|---|---|
| Propriétés physiques | 85 |
| Propriétés chimiques. Combustions vives | 86 |
| Combustions lentes | 89 |
| Respiration; principe | 89 |
| Equivalent de l'oxygène | 90 |
| Préparation par le bioxyde de manganèse seul | 91 |
| Calculs relatifs à cette préparation | 93 |
| Préparation par le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique | 95 |
| Préparation par le chlorate de potasse | 97 |
| Calculs relatifs à cette préparation | 98 |
| Extraction de l'oxygène de l'air | 99 |
| Gazomètres | 102 |
| *Ozone.* — Préparation | 105 |
| Propriétés | 107 |
| Constitution | 108 |


## HYDROGÈNE.


| | |
|---|---|
| Propriétés physiques. Sa faible densité | 110 |
| Propriétés chimiques | 114 |
| Chalumeaux oxy-hydriques | 117 |
| Équivalent de l'hydrogène | 119 |
| Préparation | 120 |
| Purification | 121 |
| Théorie de la préparation de l'hydrogène et calculs | 122 |


## COMBINAISONS DE L'HYDROGÈNE AVEC L'OXYGÈNE.


| | |
|---|---|
| *Eau.* — Nature de l'eau. Historique | 127 |
| Eudiomètre de Volta | 131 |
| » de Gay-Lussac | 132 |
| » de Mitscherlich | 133 |
| Analyse de l'eau par la pile | 134 |
| Résultats de ces déterminations | 135 |
| Synthèse de l'eau l'oxyde de cuivre. Procédé de M. Dumas | 136 |
| Manières diverses d'exprimer la composition de l'eau | 139 |
| Propriétés physiques de l'eau | 140 |
| Congélation de l'eau | 141 |
| Eau à l'état liquide | 142 |
| Eau en vapeur | 143 |
| Action du courant électrique, de la chaleur sur l'eau | 144 |
| Vapeur d'eau dans l'atmosphère. Substances déliquescentes. Substances efflorescentes | 145 |

Pages.
Produits contenus dans l'eau qui coule à la surface du sol..... 146
Procédé par lequel on détermine la quantité de gaz dissoute dans l'eau. 147
Caractères des eaux potables..... 148
Distillation de l'eau; alambic et autres appareils..... 150
*Bioxyde d'hydrogène.* — Propriétés..... 154
Phénomènes catalytiques..... 155
Recherche et analyse..... 156
Préparation..... 157

## AZOTE. AIR ATMOSPHÉRIQUE.

*Azote.* — Propriétés physiques et chimiques..... 159
Équivalent. Préparation..... 160
*Air.* — Historique..... 164
Expériences de Lavoisier..... 166
Dosage de la vapeur d'eau et de l'acide carbonique dans l'air..... 170
Analyse de l'air par le phosphore à froid..... 172
» par le phosphore à chaud..... 173
» par l'acide pyrogallique..... 173
» par l'eudiomètre de Volta..... 175
» par l'eudiomètre à mercure..... 176
» par les poids. Procédé de MM. Dumas et Boussingault. 177
Composition de l'air..... 178
Invariabilité de cette composition..... 180
Autres substances généralement contenues dans l'air..... 181
L'air est un mélange et non une combinaison..... 183

## COMBUSTION.

Historique..... 186
Chaleur de combustion..... 189
Calorimètre de MM. Favre et Silbermann..... 190
Équivalents calorifiques..... 191
Mesure de l'affinité par la chaleur dégagée..... 192
Flamme..... 195
Emploi des toiles métalliques..... 196
Constitution de la flamme..... 197
Chalumeau à oxygène..... 198
Chalumeau à air..... 199
Analyse spectrale..... 201

### COMBINAISONS DE L'AZOTE AVEC L'OXYGÈNE ET L'HYDROGÈNE.

Remarques générales sur ces corps. Leurs formules..... 205
*Acide azotique anhydre.* — Propriétés. Préparation..... 206

Pages.
*Hydrates d'acide azotique.* — Acide monohydraté. Préparation..... 208
Propriétés..... 209
Acide quadrihydraté..... 210
Action de l'hydrogène et des métalloïdes sur l'acide azotique..... 210
Action des métaux sur l'acide azotique. Trois cas..... 211
Action des matières organiques..... 212
Caractères distinctifs de l'acide azotique..... 213
Détermination de la composition de l'acide azotique par l'oxyde de plomb..... 214
Équivalents de l'acide azotique et de l'azote..... 216
Détermination de l'équivalent de l'acide azotique par l'oxyde d'argent... 217
Composition de l'acide azotique en volume..... 218
Équivalent de l'azote en volume..... 218
Dosage de l'eau dans les hydrates d'acide azotique..... 218
Nitrification..... 218
Fabrication de l'acide azotique..... 221
Purification de l'acide du commerce..... 223
*Acide hypoazotique.* — Propriétés physiques et chimiques..... 224
Composition de l'acide hypoazotique..... 225
Équivalent » » ..... 226
Préparation » » ..... 227
*Acide azoteux.* — Préparation et propriétés..... 228
Composition..... 229
*Bioxyde d'azote.* — Propriétés..... 229
Caractères distinctifs..... 231
Composition..... 231
Équivalent..... 232
Préparation..... 233
*Protoxyde d'azote.* — Liquéfaction..... 235
Propriétés du protoxyde d'azote liquide..... 237
Caractères qui le distinguent de l'oxygène et du bioxyde d'azote..... 239
Composition du protoxyde d'azote..... 239
Équivalent » » » ..... 241
Préparation » » » ..... 242
*Récapitulation* des composés oxygénés de l'azote..... 243
Différences dans le degré de certitude de leurs équivalents..... 245
*Ammoniaque.* — Propriétés physiques. Solubilité..... 246
Liquéfaction de l'ammoniaque..... 247
Appareil Carré..... 248
Changement de l'ammoniaque en acide azotique..... 251
Propriétés chimiques de l'ammoniaque..... 252
Théorie de l'ammonium..... 254
Action de l'ammoniaque sur les sels..... 256
Action de l'ammoniaque sur les matières organiques..... 257

Pages.

Analyse de l'ammoniaque sur les matières organique ..... 257
Équivalent et formule de l'ammoniaque..... 258
Sources d'ammoniaque..... 260
Préparation de l'ammoniaque..... 263
Usages de l'ammoniaque..... 266

## SOUFRE.

États dimorphiques..... 268
Soufre liquéfié..... 269
Soufre mou..... 269
Soufre amorphe ou insoluble. Cause de ces divers états..... 270
Densité de vapeur du soufre..... 271
Analogies du soufre et de l'oxygène..... 272
Équivalent du soufre en poids..... 272
Équivalent du soufre en volume..... 274
État naturel, extraction du soufre..... 275
Usages du soufre..... 277

### COMBINAISONS DU SOUFRE AVEC L'OXYGÈNE ET L'HYDROGÈNE.

Généralités..... 278
*Acide sulfureux.* — Propriétés physiques. Liquéfaction..... 279
Propriétés chimiques..... 282
Synthèse de l'acide sulfureux..... 284
Équivalent » » ..... 285
Préparation » » ..... 286
Usages » » ..... 287
*Acide sulfurique anhydre* — Propriétés..... 288
Préparation..... 289
Acide sulfurique de Nordhausen..... 290
*Acide sulfurique monohydraté.* — Fabrication de cet acide, principes. 292
Cristaux des chambres de plomb..... 293
Appareils des arts..... 294
Modifications récentes dans cette fabrication..... 297
Concentration, purification de cet acide..... 298
Propriétés de l'acide des arts..... 300
Propriétés de cet acide pur..... 300
Autres hydrates d'acide sulfurique..... 302
Le monohydrate est le véritable acide sulfurique..... 303
Remarques sur les acides anhydres..... 303
» sur la théorie unitaire..... 304
Acides monobasiques, bibasiques..... 305
Composition de l'acide sulfurique..... 308

Pages.
Equivalent de l'acide sulfurique ..... 310
Dosage de l'eau dans les hydrates d'acide sulfurique ..... 311
*Acide hyposulfurique.* — Propriétés, analyse de cet acide ..... 312
Préparation » » ..... 313
*Acide hyposulfureux.* — Mode de formation de cet acide ..... 314
Caractères des acides du soufre ..... 315
*Acide sulfhydrique.* — Propriétés physiques. Liquéfaction ..... 316
Dissolution ..... 317
Action de l'oxygène sec sur cet acide ..... 318
» » humide » ..... 319
» » » en présence des corps poreux ..... 319
Autres propriétés de cet acide ..... 320
Composition, équivalent ..... 322
Eaux sulfureuses ..... 324
Préparation ..... 324
Généralités sur la production des composés hydrogénés ..... 327
*Bisulfure d'hydrogène.* — Préparation, propriétés ..... 328
*Récapitulation* des composés oxygénés et hydrogénés du soufre ..... 329

## SÉLÉNIUM.

Préparation ..... 331
Analogies de ce corps avec le soufre ..... 331

## TELLURE.

Analogies de ce corps avec le soufre et le sélénium ..... 334

## CHLORE.

Propriétés physiques ..... 338
Action de ce corps sur l'hydrogène ..... 340
» » » l'eau ..... 341
Rôle oxydant du chlore ..... 342
Action du chlore sur l'acide sulfhydrique et l'ammoniaque ..... 343
» » » les matières organiques ..... 343
Loi des substitutions de M. Dumas ..... 344
Décoloration par le chlore ..... 345
Équivalent du chlore ..... 346
Préparation du chlore ..... 348
Usage du chlore ..... 353

### COMBINAISONS DU CHLORE AVEC L'OXYGÈNE ET L'HYDROGÈNE.

*Acide chlorique.* — Propriétés physiques et chimiques ..... 355
Analyse, équivalent de l'acide chlorique ..... 356

Pages.
Préparation de cet acide ... 358
*Acide perchlorique.* — Propriétés ... 359
Préparation ... 360
*Acide hypochlorique.* — Propriétés ... 362
Préparation ... 363
*Acide chloreux.* — Propriétés, préparation ... 364
*Acide hypochloreux.* — Propriétés ... 365
Composition ... 365
Équivalent ... 367
Chlorures décolorants ... 368
Préparation de l'acide hypochloreux ... 369
*Récapitulation* des composés oxygénés du chlore ... 371
*Acide chlorhydrique.* — Propriétés physiques ... 373
Action des métaux, des oxydes ... 376
Synthèse, analyse de cet acide ... 378
Équivalent » » ... 379
Préparation » » ... 380
Fabrication dans les arts ... 383
Purification de l'acide des arts ... 385
*Eau régale* ... 386

## BROME, IODE.

Extraction du brome des eaux-mères des salines ... 388
» de l'iode des soudes de varechs ... 389
» du brome » » » ... 391
Équivalent de ces deux corps ... 391
Propriétés du brome ... 392
Propriétés de l'iode, ses analogies avec le chlore et le brome ... 394

### COMBINAISONS DU BROME ET DE L'IODE.

*Acide bromique* ... 398
*Acide iodique* ... 398
*Acide bromhydrique et acide iodhydrique.* — Préparation ... 401
Analogies de ces corps avec l'acide chlorhydrique ... 404
*Chlorure de soufre* ... 405
*Chlorure d'azote* ... 407
*Iodure d'azote* ... 408

## FLUOR, ACIDE FLUORHYDRIQUE.

Composition de cet acide et du spath fluor ... 409
Essais pour isoler le fluor ... 412

Pages.
*Acide fluorhydrique.* — Préparation ..... 414
Propriétés ..... 415
Composition de l'acide fluorhydrique ..... 417
Équivalent du fluor ..... 418

## PHOSPHORE.

Propriétés physiques ..... 420
Phosphorescence ..... 421
Propriétés chimiques ..... 422
Phosphore amorphe, Fabrication ..... 425
Comparaison des propriétés des deux variétés de phosphore ..... 426
Équivalent du phosphore en poids, en volume ..... 427
Fabrication du phosphore ..... 429
Usages du phosphore. Allumettes ..... 433

### COMBINAISONS DU PHOSPHORE AVEC L'OXYGÈNE ET L'HYDROGÈNE.

*Acide phosphorique anhydre.* — Propriétés ..... 437
Préparation » » » ..... 438
*Hydrates d'acide phosphorique.* — L'hydrate Ph $O^5$ 3 H O est tribasique ..... 441
Préparation de cet acide ..... 443
L'hydrate Ph $O^5$ 2 H O est bibasique ..... 444
Préparation de cet acide ..... 445
L'hydrate Ph $O^5$ H O est monobasique ..... 446
Préparation de cet acide ..... 446
Caractères distinctifs des trois hydrates d'acide phosphorique ..... 446
Composition de l'acide phosphorique et de ses hydrates ..... 447
*Acide phosphoreux.* — Étude de ce corps ..... 448
*Acide hypophosphoreux.* — Étude de ce corps ..... 451
Préparation du phosphure de calcium ..... 452
*Phosphure d'hydrogène liquide.* — Étude de ce corps ..... 453
*Phosphure d'hydrogène solide.* — Étude de ce corps ..... 455
*Phosphure d'hydrogène gazeux.* — Ses analogies avec l'ammoniaque, sa composition ..... 457
Équivalent de ce phosphure ..... 458
» du phosphore en poids, en volume ..... 459
Phosphure d'hydrogène spontanément inflammable ..... 460

*Protochlorure de phosphore.* — Propriétés, composition ..... 463
*Perchlorure de phosphore.* — Constitution de ce corps ..... 466
Oxychlorure de phosphore ..... 466

## ARSENIC ET SES COMPOSÉS

Pages.
Propriétés ... 468
Équivalent. Préparation ... 469
*Acide arsénieux.* — Acide vitreux. Acide opaque ... 470
Composition de l'acide arsénieux ... 472
Équivalent de l'acide arsénieux, de l'arsenic ... 473
Caractères, usages de l'acide arsénieux ... 474
*Acide arsénique.* — Acide anhydre. Hydrates ... 475
Caractères, composition de cet acide ... 476
*Chlorure d'arsenic.* — Composition ... 478
*Hydrogène arséniqué.* — Action de la chaleur, de l'oxygène ... 479
Composition, équivalent ... 480
*Empoisonnements par les composés de l'arsenic.* — Appareil de Marsh. 483
» l'Académie ... 485

## BORE ET SES COMPOSÉS.

*Bore* amorphe ... 489
» graphitoïde ... 491
» adamantin ... 492
*Acide borique.* — Propriétés ... 493
Caractères. Composition. Équivalent ... 495
Extraction ... 497
*Chlorure de bore* ... 500
*Sulfure de bore* ... 501
*Fluorure de bore.* — Acide fluoborique ... 501
Acide hydrofluoborique ... 502

## SILICIUM ET SES COMPOSÉS.

*Silicium* amorphe ... 503
» graphitoïde ... 504
» cristallisé ... 504
*Sesquioxyde de silicium* ... 505
*Acide silicique.* — Variétés de silice ... 506
Hydrates de silice ... 508
Composition de la silice ... 509
Équivalent du silicium et de la silice ... 510
*Sulfure du silicium* ... 514
*Chlorure de silicium.* — Propriétés ... 514
Analyse, préparation ... 514
*Chlorhydrate de sesquichlorure de silicium* ... 515
*Fluorure de silicium* ... 516

Pages.
*Acide hydrofluosilicique*..... 517
*Siliciure d'hydrogène*..... 519

## CARBONE.

Diamant..... 523
Graphite ou plombagine..... 528
Charbon des cornues à gaz..... 529
Charbon de bois..... 530
Noir de fumée..... 532
Coke..... 533
Noir animal..... 534
Propriétés générales du carbone..... 534
Pouvoir désinfectant du charbon..... 538
» décolorant du charbon..... 539
Propriétés chimiques du carbone..... 539
Equivalent du carbone..... 541

### COMBINAISONS DU CARBONE.

*Acide carbonique.* — Propriétés physiques..... 543
Liquéfaction, solidification..... 544
Solubilité..... 548
Propriétés chimiques..... 548
Propriétés caractéristiques..... 550
Composition. Procédé Lavoisier..... 551
» » Dumas et Stas..... 552
Équivalent de l'acide carbonique..... 554
» du carbone en volume..... 555
Préparation de l'acide carbonique..... 557
» de l'eau de Seltz..... 558
*Oxyde de carbone.* — Propriétés..... 560
Composition et équivalent..... 563
Préparation..... 564
*Protocarbure d'hydrogène.* — Propriétés..... 569
Action du chlore, de l'oxygène..... 569
Composition et équivalent..... 570
Préparation..... 573
Feu grisou. Lampe de Davy..... 574
*Bicarbure d'hydrogène.* — Action du chlore et du brome sur ce gaz.. 579
Action de l'acide sulfurique » » ..... 580
» de l'oxygène..... 580
Composition et équivalent..... 581
Préparation..... 583

Pages.
Éclairage au gaz ..... 585
*Sulfure de carbone.* — Propriétés ..... 591
Composition ..... 592
Équivalent ..... 594
Préparation ..... 595
*Cyanogène.* — Propriétés ..... 598
Composition ..... 602
Équivalent ..... 604
Préparation ..... 605
*Acide cyanhydrique.* — Action toxique ..... 606
Propriétés chimiques ..... 607
Caractères. Composition ..... 609
Équivalent ..... 612
Préparation ..... 613

RÉSUMÉ DE L'ÉTUDE DES MÉTALLOIDES.

Rôle de l'hydrogène ..... 617
Familles naturelles ..... 618
Remarques sur les équivalents des métalloïdes ..... 626
Théorie atomique ..... 628

FIN.

## ERRATA.

Page 142, ligne 28, *lisez :* centimètre cube, *au lieu de :* centimètre.
— 164, — 12, — azotite, *au lieu de :* azotate.
— 167, — 8, — sulfure, *au lieu de :* sulfate.
— 211, — 4, — sulfurique, phosphorique, *au lieu de :* sulfureux, phosphoreux.
— 339, — 11, — flocons, *au lieu de :* flacons.
— 429, dernière ligne, il a gagné deux équivalents d'eau.
— 541, l'équivalent du carbone doit être placé après l'action de l'ammoniaque.
— 545, mettre dans l'équation la formule de l'acide sulfurique au lieu de celle de l'acide tartrique.
— 609, ligne 22, *lisez :* le liquide donne naissance à la formation, etc.
— 635, — 13 et 15, barrez le C dans les formules.